

CHEM. LIBRARY

MAY 4 1922

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

CHEMICAL LIBRARY

MAY 4 1922

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

42. Band, 3. und 4. Heft

(Mit 17 Textfiguren)

(Ausgegeben am 3. November 1921)

Gedruckt auf Kosten der Jerome und Margaret Stonborough-Spende

Wien, 1921

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

	Seite
Minaeff W. J. und Ripper K., Über Anthrakumarin-Derivate. (I. Mitteilung.) .	73
Kohn M., Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen. .	83
Späth E., Zur Konstitution der Kynurensäure.	89
Späth E., Über die Anhalonium-Alkaloide, II. Die Konstitution des Pellotins, des Anhalonidins und des Anhalamins.	97
Kremann R., Odelga F. und Zawodsky O., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXI. Mitteilung: Die binären Systeme von Triphenylmethan mit Aminen und Phenolen, (Mit 17 Textfiguren.)	117

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kohn M.,** Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkungen der arsenigen Säure.
- Kohn M. und Mendelewitsch A.,** Über die symmetrische Dibromtrimethylessigsäure und die 1,1-Methyltrimethylencarbonsäure (1-Methylzyklopropan-carbonsäure-1). (Mit 2 Textfiguren.)
- Kremann R. und Odelga F.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXII. Mitteilung: Die binären Systeme von Kampfer mit Phenolen. (Mit 8 Textfiguren.)
- Kremann R. und Strzelba H.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIII. Mitteilung: Die binären Systeme von Carbazol, beziehungsweise Acenaphten mit Polynitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols. (Mit 8 Textfiguren.)
- Kremann R. und Müller II R.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIV. Mitteilung: Die binären Systeme von Anthracen mit Nitroderivaten des Benzols. (Mit 10 Textfiguren.)
- Kremann R., Hohl H. und Müller II R.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXV. Mitteilung: Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol, Nitrophenolen, Polynitrobenzolen und den Phenylendiaminen. (Mit 13 Textfiguren.)
- Faltis F. und Neumann F.,** Alkaloide der Pareirawurzel. II. Das Isochondodendrin. (Mit 19 Textfiguren.)
- Skrabal A. und Raith E.,** Zur alkalischen Verseifung der Ester der beiden Äthylendicarbonsäuren.
- Späth E. und Tschelnitz E.,** Die Konstitution des Ricinins.
- Späth E.,** Über die Anhaloniumalkaloide. III. Konstitution des Anhalins.
- Späth E. und Fuchs K.,** Über die wirksamen Bestandteile der echten Coto-rinde. Synthese des Cotoins.
- Späth E. und Lang N.,** Die Synthese des Laudanins.
- Grabner A.,** Über die sogenannte Rapinsäure. (Mit 1 Textfigur.)

Über Anthrakumarin-Derivate

(I. Mitteilung)

Von

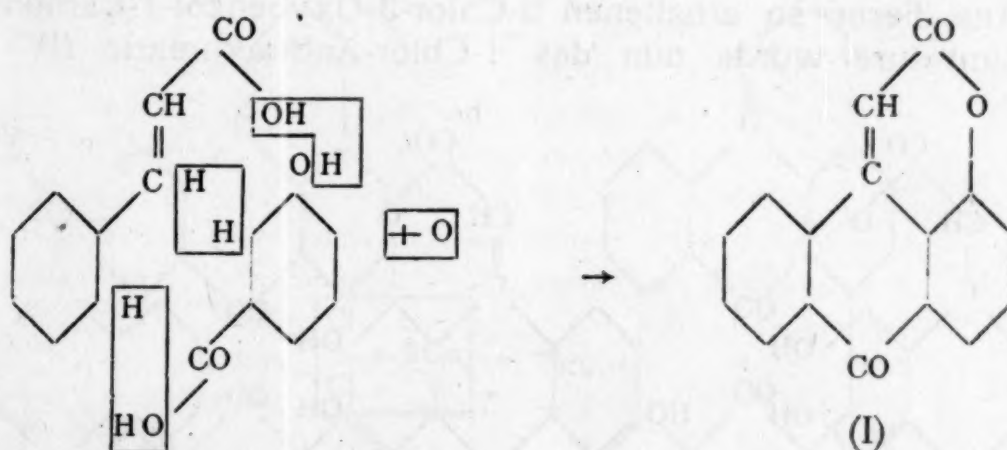
W. J. Minaeff und Kurt Ripper

Aus dem Laboratorium für organische Technologie der Farb- und Faserstoffe an der Technischen Hochschule in Tomsk

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1921)

A. Theoretischer Teil.

Anthrakumarin (I) wurde das erste Mal von Kostanecki¹ aus Zimtsäure und Metaoxybenzoesäure unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure hergestellt, die zu gleicher Zeit kondensierend und oxydierend wirkt.



Als Derivate des Anthrakumarins waren bisher nur das auf analogem Wege dargestellte Kondensationsprodukt aus Zimtsäure und Gallussäure (»Styrogallol«, beziehungsweise »Anthrodaphnetin«) (II),² sowie ein Oxystyrogallol (III)³ bekannt, die beide Beizenfarbstoffe sind.

¹ B. XX, 3143 (1887).

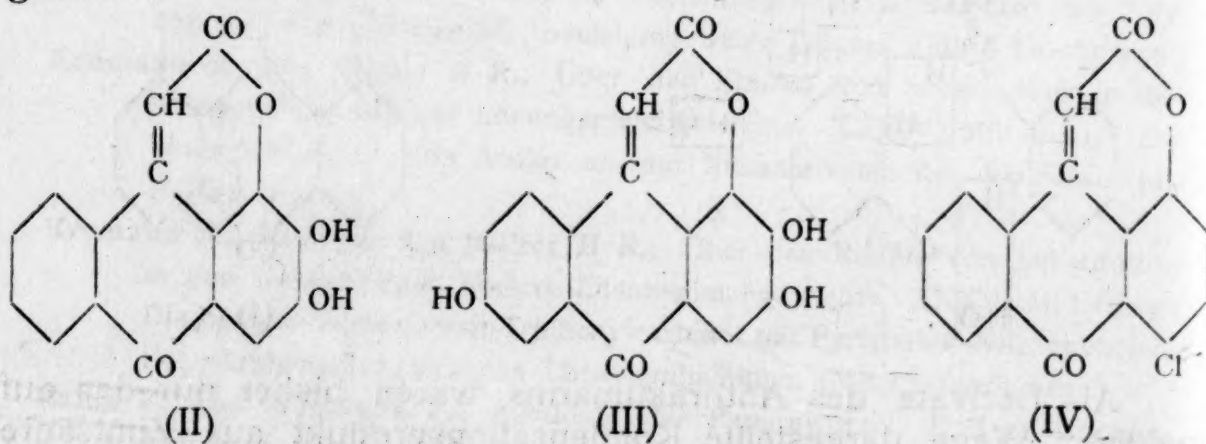
² Jakobson und Julius, B. XX, 2580 (1887) und D. R. P. 40375 (Friedländer, I, 569).

³ F. Slama, Inaug. Diss. Gießen. C. 1899, II, 967.

Zwecks Herstellung von Verbindungen, die den vom Anthrachinon abgeleiteten Küpenfarbstoffen ähnlich gebaut sind, wurde als Ausgangsmaterial für die erste Reihe derartiger Synthesen das 1-Chlor-Anthrakumarin hergestellt und in dieser Verbindung die Beweglichkeit des Chlors durch Überführung in 1-Anilido-Anthrakumarin bewiesen. Des ferneren wurden Vorversuche zur Herstellung des Di-Anthrakumaryls unternommen.

Die hiezu benötigte 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure wurde nach den beiden in der Literatur beschriebenen Methoden¹ hergestellt, wobei die Methode von Peratoner dadurch verbessert wurde, daß die Hydroxylgruppe des 3-Oxy-6-Chlor-1-Methylbenzols während der Oxydation nicht durch Überführung in den Methyläther, sondern unter Anwendung der von Heymann und Königs² entdeckten Methode durch Überführung in einen Monophosphorsäureester geschützt wurde, aus welchem sich die Phosphorsäure nach erfolgter Oxydation leicht abspalten ließ. Als dritte Methode, die gleichzeitig zu einem neuen Konstitutionsbeweise führte, wurde die 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure durch Reduktion der 6-Chlor-3-Nitrobenzol-1-Carbonsäure, deren Konstitution nach der Arbeit von Hollemann und De Bruyn³ feststeht, und Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe hergestellt. Diese von uns zuerst angewandte Methode ergibt zwar ein sehr schönes Produkt, doch treten durch Verharzung beim Ersatze der Diazo- durch die Hydroxylgruppe bedeutende Verluste ein, so daß zum präparativen Arbeiten der zweite Weg, vom Metakresol ausgehend, am geeignetsten befunden wurde.

Aus dieser so erhaltenen 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure und Zimtsäure wurde nun das 1-Chlor-Anthrakumarin (IV) hergestellt:



das in seinem chemischen Verhalten dem 1-Chlor-Anthrachinon ähnlich ist, nur scheint das Chlor im 1-Chlor-Anthrakumarin beweglicher zu sein, eine Erscheinung, die durch den in Para-Stellung

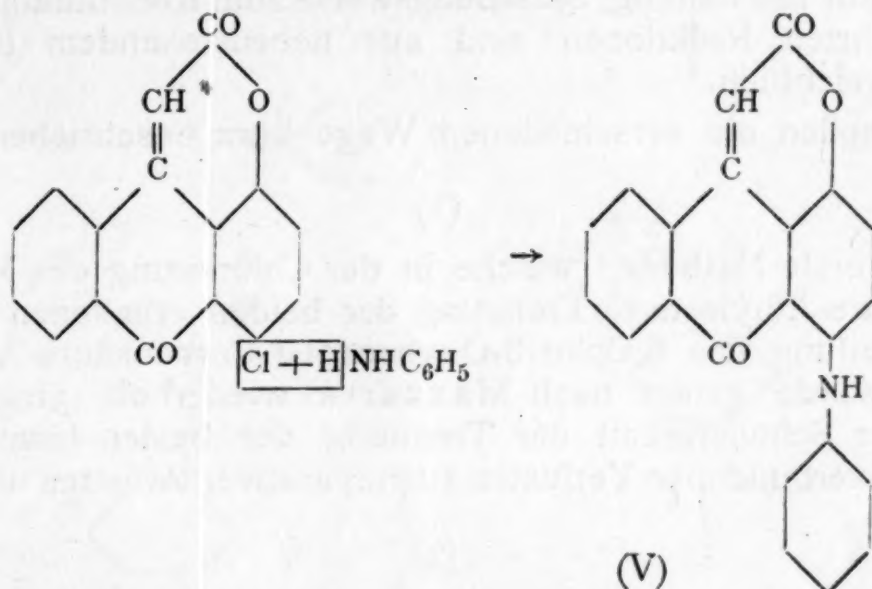
¹ Mazzarra, Gaz. Chim. It. XXIX, I, 317 (1899). — Peratoner, Gaz. Chim. It. XXVIII, 213 (1898).

² Heymann und Königs, B. XIX. 3304 (1886).

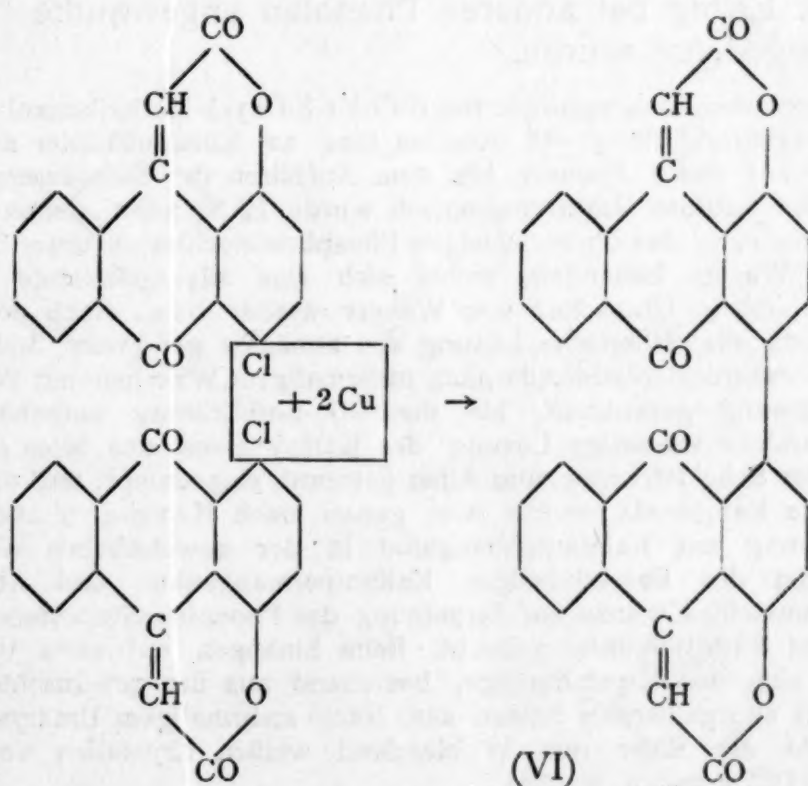
³ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, XX, 206 (1901).

befindlichen negativen Rest erklärt werden kann. Während die Einführung von Chlor in das Anthrachinon den Schmelzpunkt um 111, beziehungsweise um 69 Grade erniedrigt,¹ zeigt 1-Chlor-Anthrakumarin (F. P. = 274°) einen um 14 Grade höheren Schmelzpunkt als Anthrakumarin (F. P. = 260°).

Das 1-Chlor-Anthrakumarin wurde hierauf in das 1-Anilido-Anthrakumarin (V) übergeführt, eine Reaktion, die hier leichter gelingt als bei 1-Chlor-Anthrachinon:



Ferner wurden Vorversuche zur Herstellung des Di-Anthrakumaryls (VI) mittels »Natur-Kupfer C« nach Ullmann angestellt.



¹ F. P. von Anthrachinon = 273°, Beilstein, III, 406. F. P. von α -Chlor-Anthrachinon = 162°, A. 381, 1 (1911). F. P. von β -Chlor-Anthrachinon = 204°, A. 233, 24 (1886).

Diese Vorversuche ergaben zwar ein unzweideutig positives Resultat, mußten aber abgebrochen werden und führten zu keinem analysenfähigen Produkte.

B. Experimenteller Teil.

I. Darstellung der 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure.

Die zur Darstellung, beziehungsweise zum Konstitutionsbeweise durchgeführten Reaktionen sind aus nebenstehendem Reaktionsschema ersichtlich.

Es sollen die verschiedenen Wege kurz beschrieben werden.

(1)

Die erste Methode,¹ welche in der Chlorierung des Meta-Oxybenzoesäure-Äthylesters, Trennung der beiden erhaltenen Isomeren und Verseifung des 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure-Äthylesters besteht, wurde genau nach Mazzarra wiederholt, erschien aber wegen der Schwierigkeit der Trennung der beiden Isomeren und den damit verbundenen Verlusten zu präparativen Arbeiten ungeeignet.

(2)

Am besten bewährte sich die zweite Methode,² wobei Meta-Kresol durch Chlorierung mittels Sulfurylchlorid in 6-Chlor-3-Oxy-1-Methylbenzol übergeführt wurde, auf das die von Heymann und Königs mit Erfolg bei anderen Phenolen angewandte Oxydationsmethode ausgedehnt wurde.

Aus Petroläther umkrystallisiertes 6-Chlor-3-Oxy-1-Methylbenzol (15 g) wurden mit Phosphoroxychlorid (30 g) 12 Stunden lang am Rückflußkühler zuerst auf dem Ölbade, dann auf freier Flamme bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Das fast farblose Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden stehen gelassen und hierauf zur Zersetzung des überschüssigen Phosphoroxychlorids unter Schneekühlung vorsichtig mit Wasser behandelt, wobei sich eine silberglänzende Krystallmasse ausschied, die sich in Überschuß von Wasser wieder löste. Nach dem Aufnehmen mit Äther wurde die ätherische Lösung des zunächst gebildeten 3-Methyl-4-Chlor-Phenyl-Phosphorsäureesterdichlorids nach mehrmaligem Waschen mit Wasser solange mit Pottaschelösung geschüttelt, bis die CO₂-Entwicklung aufgehört hatte. Die dadurch entstandene wässrige Lösung des Kaliumsalzes des Monophosphorsäureesters wurde im Scheidetrichter vom Äther getrennt, eingedampft und umkrystallisiert. Das abgesaugte Kaliumsalz wurde nun genau nach Heymann und Königs³ in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der gewöhnlichen Weise oxydiert. Nach Reduktion des überschüssigen Kaliumpermanganats und Abfiltrieren des gebildeten Braunsteines wurde zur Zersetzung des Phosphorsäureesters mit Salzsäure eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Einengen auf etwa $\frac{1}{3}$ Flüssigkeitsmenge schied sich eine Krystallmenge, bestehend aus der gewünschten Säure, vermischt mit viel anorganischen Salzen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser konnte die Säure rein in blendend weißen Krystallen vom konstanten F. P. 177 bis 178° erhalten werden.

¹ Mazzarra, Gaz. Chim. It. XXIX, 371 (1899).

² Peratoner, Gaz. Chim. It. XXVIII, 213 (1898).

³ B. XIX, 3304 (1886).

Obzwar verlustreich — namentlich infolge der leichten Löslichkeit der Säure in Wasser, woraus sie umkrystallisiert wird — führt dieser Weg doch nach dem abgeänderten Verfahren am raschesten zu der gewünschten Säure.

(3)

Nach einer bisher unbekannten Methode, die gleichzeitig zum sichersten Konstitutionsbeweise der 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure führte, wurde von Anthranilsäure ausgegangen, welche diazotiert und mit Kupferchlorür¹ behandelt, die Ortho-Chlorbenzoesäure lieferte. Diese wurde nach der Vorschrift von Wallach² nitriert, wobei die Temperatur immer unter 50° gehalten wurde. Daß die 6-Chlor-3-Nitrobenzol-1-Carbonsäure die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt, haben Hübner,³ Montagne,⁴ besonders Hollemann und De Bruyn,⁵ ferner Purgotti und Contardi⁶ nachgewiesen.

Die Reduktion zur 6-Chlor-3-Aminobenzol-1-Carbonsäure wurde nach Hübner⁷ vorgenommen, wobei zur Milderung der Reduktionswirkung wegen des im Kerne gebundenen Chlors nicht Zinn und Salzsäure,⁸ sondern Zinnchlorür in Anwendung kam, wodurch sich die Ausbeute von 62% auf 81% verbesserte. Die Reduktion wurde folgendermaßen durchgeführt:

6-Chlor-3-Nitrobenzol-1-Carbonsäure (6 g) wurde allmählich zu einer Lösung von Zinnchlorür (30 g) in Salzsäure (75 cm³ konz.) unter fortwährendem Schütteln bei 45° zugegeben, wobei die Reaktion deutlich, aber nicht stürmisch vor sich ging. Die Nitrosäure wurde immer in kleinen Anteilen zugesetzt, wobei nach jedem Zusetzen solange gewartet wurde, bis die Dampfentwicklung nachgelassen hatte. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und eine weitere halbe Stunde über freier Flamme erwärmt, worauf die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung eingedampft wurde. Zur Reindarstellung der Aminosäure wurde wieder nach Hübner⁷ mittels Natriumacetats und Kupferacetats das Kupfersalz hergestellt, hieraus die Säure freigemacht und aus Wasser umkrystallisiert. In Übereinstimmung mit Bamberger,⁹ der einen Irrtum Hübner's festgestellt hatte, wurde der Schmelzpunkt der umkrystallisierten Säure bei 177 bis 178° gefunden.

Eine Diazotierung dieser Säure wurde nur einmal von Hübner¹⁰ vorgenommen, wobei das in salzsaurer Lösung erhaltene Diazoprodukt in eine Dichlorbenzoesäure übergeführt wurde. Zwecks Ersatzes der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe wurde in

¹ Graebe, A. 276, 54 (1893).

² B. XXX, 1099 (1897).

³ A. 222, 195 (1883).

⁴ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, XIX, 46 (1900).

⁵ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, XX, 206 (1901).

⁶ Gaz. Chim. It. XXXII, I, 526 (1902).

⁷ A. 222, 198 (1883).

⁸ L. c.

⁹ B. XXXV, 3703 (1902).

¹⁰ L. c.

schwefelsaurer Lösung diazotiert, wobei die Erscheinung beobachtet wurde, daß das schwefelsaure Salz der 6-Chlor-3-Aminobenzol-1-Carbonsäure nur in der Wärme bei 30 bis 40° diazotierbar ist, während das salzsaure Salz, wie gewöhnlich, unter Eiskühlung diazotiert werden kann.

Zu der auf 30 bis 40° gehaltenen Lösung von 1 g der Aminosäure in Schwefelsäure und Wasser wurden tropfenweise 0.5 g Natriumnitrit in 5 cm³ Wasser gelöst, zugesetzt und diazotiert. Die Lösung des Diazoniumsalzes wurde nun zu 50 cm³ schwefelsäurehaltigem Wasser, das auf 90 bis 95° gehalten wurde, zutropfen gelassen, wobei nach Zugabe jedes einzelnen Tropfens die Beendigung der Stickstoffentwicklung abgewartet wurde. Nach dem Eindampfen und Erkalten schieden sich aus der Lösung glänzende Krystalle, mit rotem Harz überzogen, aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser gelang es, 0.1 g der 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure mit dem F. P. 176 bis 177° zu erhalten.

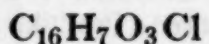
Der Mischschmelzpunkt der nach Methode (2) hergestellten Säure und dieser Säure lag gleichfalls bei 176 bis 177°, womit die Identität dieser Säure feststeht. Eine Verbesserung der Ausbeute war trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen.

II. Synthese des 1-Chlor-Anthrakumarins.

Die Kondensation von Zimtsäure und der 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure gelang analog der Darstellung von Anthrakumarin.¹

Zimtsäure (1.5 g) und 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure (1.8 g) wurden in konzentrierter Schwefelsäure (28 g), der einige Tropfen 18-prozentiger rauchender Schwefelsäure zugesetzt waren, gelöst und das Reaktionsgemisch langsam erwärmt. Die Mischung färbte sich dunkler und bei 45° begann deutliche Entwicklung von schwefliger Säure, die bei 65° schon sehr lebhaft wurde. Nach achtstündiger Erwärmung bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Nach dem Absaugen wurde dieser Niederschlag mehrere Male mit heißem Wasser, ammoniakhaltigem Wasser und abermals kochendem Wasser gewaschen. Die Waschflüssigkeiten mit Ammoniak fluoreszierten wie jene von der Herstellung des Anthrakumarins bei auffallendem Lichte dunkelgrün, bei durchfallendem tiefrot. Nach dem Trocknen bei 110° wurden 0.85 g (entsprechend 29% Ausbeute) eines gelben Krystallpulvers erhalten.

α -Chlor-Anthrakumarin ist aus Eisessig und Nitrobenzol umkrystallisierbar, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, woraus es beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt, und besitzt eine viel sattere gelbe Färbung als α -Chlor-Anthrachinon. Das α -Chlor-Anthrakumarin sublimiert in goldgelben, langen Nadelchen. Das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig in goldgelben, verfilzten Nadelchen erhaltene Produkt zeigt den konstanten F. P. = 274°. Das so gereinigte, sublimierte und zur Gewichtskonstanz gebrachte Produkt gab bei der Analyse mit der Formel



übereinstimmende Werte:

¹ Kostanecki, B. XX, 3143 (1887).

- I. 3·796 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9·451 mg CO₂ und 0·932 mg H₂O.
 II. 3·903 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9·702 mg CO₂ und 0·943 mg H₂O.
 III. 0·2131 g Substanz gaben nach Carius 0·1086 g AgCl.
 Berechnet für C₁₆H₇O₃Cl... C 67·85 0/0; H 2·47 0/0; Cl 1·27 0/0.
 Gefunden.... C 67·90 0/0, 67·69 0/0; H 2·73 0/0, 2·69 0/0; Cl 1·26 0/0.

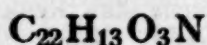
III. Kondensationsprodukte aus 1-Chlor-Anthrakumarin.

1. Synthese von Anilido-Anthrakumarin.

1-Chlor-Anthrakumarin (0·5 g) wurden mit frisch destilliertem Anilin (5 g), frisch geschmolzenem Kaliumazetat (0·25 g) und Kupferacetat (0·05 g) in einem Jenaer Rundkölbchen mit Steigrohr erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt sofort tiefviolett färbte. Nach 11½-stündigem Erhitzen wurde zwecks Entfernung überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure gekocht, nach dem Absaugen der Rückstand mehrere Male mit Wasser ausgekocht und das violette Krystallpulver im Trockenschrank bei 110° getrocknet.

Das 1-Anilido-Anthrakumarin ist aus Alkohol und Eisessig umkrystallisierbar und sublimiert in violettroten Krystallen. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwarzer Farbe; aus der Lösung fällt es nach Verdünnung mit Wasser in violetten Flocken aus. Beim Kochen von 1-Anilido-Anthrakumarin mit Kalilauge tritt tiefdunkelrote Lösung und Abspaltung von Anilin ein. Nach dem Umkrystallisieren aus 96-prozentigem Alkohol wurden 0·38 g Substanz entsprechend 67 0/0 der theoretischen Ausbeute erhalten. Das aus Eisessig umkrystallisierte Produkt in Form von rotvioletten, blätterigen Krystallen gab den unscharfen F. P. = 184 bis 186°.

Die Analyse gab mit der Formel



übereinstimmende Werte:

- I. 2·486 mg gaben (nach Pregl) 0·106 cm³ N₂ (27°, 756 mm).
 II. 2·279 mg gaben (nach Pregl) 0·097 cm³ N₂ (27°, 758 mm).
 Berechnet für C₂₂H₁₃O₃N... N 4·13 0/0.
 Gefunden N 4·48 0/0, 4·52 0/0.

2. Vorversuche zur Darstellung von Di-Anthrakumaryl.

1-Chlor-Anthrakumarin (0·4 g) wurden in Nitrobenzol (2·5 g) gelöst, mit »Naturkupfer C« (0·12 g) versetzt und 2 Stunden lang erhitzt. Hierauf wurde mit Nitrobenzol verdünnt und nach dem Erkalten wurden die braunen Kryställchen von der dunkelroten Lösung abgesaugt. Nach dem Waschen mit Alkohol zur Entfernung von Nitrobenzol und nach wiederholtem Kochen mit verdünnter Salpetersäure zur Zersetzung überschüssigen Kupfers erhielten wir 0·13 g eines Produktes, das in braunen Kryställchen sublimierte, bei 290° noch nicht geschmolzen war und kein Chlor mehr enthielt. (In den salpetersauren Waschflüssigkeiten konnte Chlor nachgewiesen werden, so daß das erhaltene Produkt zweifellos das gewünschte Dianthrakumaryl darstellt.)

Bei der Aufarbeitung mußte die Arbeit vorläufig abgebrochen werden.

Zusammenfassung.

1. Auf einem bis jetzt unbekannten Wege, der zu einem neuen Konstitutionsbeweise der 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure führte, wurde diese Säure aus Anthranilsäure über die Ortho-Chlorbenzoesäure durch Nitrierung, Reduktion und Ersatz der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe hergestellt, wobei die Diazotierung der 6-Chlor-3-Aminobenzol-1-Carbonsäure in schwefelsaurer Lösung nur bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. gelingt.

2. Aus Zimtsäure und 6-Chlor-3-Oxybenzol-1-Carbonsäure wurde das 1-Chlor-Anthrakumarin hergestellt.

3. Aus 1-Chlor-Anthrakumarin und Anilin wurde das 1-Anilido-Anthrakumarin hergestellt.

Dem Endesgefertigten ist es eine angenehme Pflicht, für die ihm erwiesene Gastfreundschaft, die es ihm ermöglichte, während seiner russischen Kriegsgefangenschaft diese Arbeit gemeinsam mit Herrn Prof. Minaeff als dessen Privatassistent auszuführen, auch an dieser Stelle der Tomscher Technischen Hochschule, insbesondere den Herren Prof. Ing. W. J. Minaeff und Prof. Ing. W. J. Mostowitsch, seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Dr. Kurt Ripper.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or report.

Handwritten text block, continuing the narrative.

Handwritten text block, continuing the narrative.

Handwritten text block, continuing the narrative.

Handwritten text block, continuing the narrative.

Handwritten text block, continuing the narrative.

Handwritten text block, continuing the narrative.

Handwritten text block, continuing the narrative.

Z

(A)

ammo
werde
teil zu
Arsen
Bildun
des A
indem

I.

II.

Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen

Von

Moritz Kohn

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handels-Akademie)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. März 1921)

Vor langer Zeit hat Fischer¹ beobachtet, daß wässerige ammoniakalische Kupferoxydlösungen durch Arsen wenig reduziert werden. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, daß das Gegenteil zutrifft. Beim Schütteln ammoniakalischer Kupferlösungen mit Arsen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt rasch Entfärbung unter Bildung der Kuproverbindung; indes geht die reduzierende Wirkung des Arsens bald weiter, der Kupfergehalt der Lösung nimmt ab, indem das Arsen Kupfer bindet.

- I. 5 cm³ CuSO₄-Lösung, enthaltend 1·2514 g CuSO₄+5 H₂O wurden mit 5 g gepulvertem Arsen und 60 cm³ konzentrierten wässrigen Ammoniaks in eine Röhre eingeschmolzen, bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung geschüttelt und nachher im siedenden Wasserbade 1 Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, die Flüssigkeit im Goochtiigel abgesaugt und der Rückstand rasch mit wenig Ammoniak nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Abdampfückstand mit Wasser übergossen und neuerlich eingedampft. Dann wurde mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit überschüssiger Kalilauge in der Hitze gefällt, wobei Ammoniak entwich und Kupferoxydul zur Ausscheidung kam. Dasselbe wurde abfiltriert und nach dem Trocknen und Glühen an der Luft als Kupferoxyd gewogen. So wurden 0·0560 g CuO erhalten. Das entspricht 0·1756 g nicht ausgefällttem CuSO₄+5 H₂O, d. i. 14·04 % der ursprünglich vorhandenen Menge.
- II. 2 cm³ CuSO₄-Lösung, enthaltend 0·5006 g CuSO₄+5 H₂O, 7 g Arsen, 60 cm³ konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in eine Röhre eingeschmolzen, bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung geschüttelt, hierauf noch 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die

¹ Poggendorfs Annalen (8) 1826; 492.

Röhre geöffnet, der Inhalt durch einen Goochtiiegel filtriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Kalilauge versetzt und neuerlich eingedampft, um das Ammoniak zu vertreiben. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert, mit Schwefelnatriumlösung im Überschuß versetzt, erwärmt, um das Arsensulfid in Lösung zu bringen, das Kupfersulfid abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Glühen an der Luft in Kupferoxyd übergeführt und als solches gewogen. Es wurden 0.0041 g CuO erhalten. Das entspricht $0.0129\text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, d. i. 2.57% der ursprünglich vorhandenen Menge.

- III. 10 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $0.7183\text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 5 g Arsen, 35 cm^3 wässriges, konzentriertes Ammoniak wurden in eine Röhre eingeschmolzen, die Lösung bis zur Entfärbung bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und nachher 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Sodann wurde die Röhre geöffnet, der Inhalt im Goochtiiegel rasch abgesaugt und das ganz schwach blaue Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Schwefelnatriumlösung in der Wärme digeriert und das zurückbleibende Kupfersulfid neuerlich abfiltriert; das Kupfersulfid wurde nach dem Trocknen und Glühen als Kupferoxyd gewogen. Es wurden 0.0105 g CuO erhalten; das entspricht $0.0329\text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, also 4.58% des ursprünglich vorhandenen Salzes.
- IV. 10 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $0.7183\text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 5 g Arsen, 10 g Ammoniumsulfat, 35 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in eine Röhre eingeschmolzen und in derselben Weise verarbeitet wie bei III. Es wurden schließlich 0.0650 g CuO erhalten, das entspricht $0.2040\text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, d. i. 28.4% der ursprünglich vorhandenen Menge.
- V. 10 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $0.7183\text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 1.8 g Arsen, 3 g Weinsäure, 20 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in einem Stöpselfläschchen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die weitere Aufarbeitung wie bei III. Es wurden 0.0655 g CuO , entsprechend $0.2049\text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, d. i. 28.61% des unzersetzten Salzes erhalten.

Läßt man gepulvertes Antimon auf ammoniakalische Kupferlösungen im Einschmelzrohre bei erhöhter Temperatur einwirken, so scheidet sich allmählich Antimonhydroxyd aus, welches das noch nicht in Reaktion getretene Antimon bedeckt und die weitere Umsetzung erschwert. Rasch wirkt hingegen gepulvertes Antimon in Gegenwart von Weinsäure auf ammoniakalische Kupferlösungen ein.

10 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $0.7183\text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 3 g gepulvertes Antimon, 3 g Weinsäure und 20 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in einem Stöpselfläschchen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die weitere Aufarbeitung wie bei III. Trennung des Antimons vom Kupfer mit Schwefelnatrium. Aus dem Kupfersulfid wurden 0.0449 g CuO erhalten; das entspricht 0.1409 g in Lösung gebliebenem $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, also 19.6% der ursprünglich vorhandenen Menge.

Bei der Einwirkung der ammoniakalischen Kupferlösungen auf Arsen bleibt dieses nach der Kupferaufnahme grauschwarz; bei der Einwirkung der ammoniakalischen, Weinsäure enthaltenden Kupferlösungen auf Antimon wird die Farbe desselben durch die Kupferaufnahme rötlichschwarz.

Gepulvertes Wismut wird von ammoniakalischen Kupferlösungen auch in der Hitze schwer angegriffen. Leichter reagiert

mit Formalin und Kalilauge¹ aus Wismutlösungen gefälltes Wismut. Aber auch hier erschwert das sich bildende unlösliche Wismuthydroxyd die Umsetzung. In Gegenwart von Weinsäure wird ammoniakalische Kupferlösung durch Wismut rasch zur Kuproverbindung reduziert.

5 g gepulvertes Wismut, 3 g Weinsäure, 10 cm³ CuSO₄-Lösung, enthaltend 0.7183 g CuSO₄+5H₂O, 20 cm³ konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in einer Einschmelzröhre im siedenden Wasserbade bis zur Entfärbung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, die Flüssigkeit durch einen Goochtiiegel filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Kupfersulfid und Wismutsulfid wurde abfiltriert, getrocknet, in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und das Wismut mit Ammonkarbonat gefällt; der Niederschlag wurde wieder in Salpetersäure gelöst, die Lösung neuerdings mit Ammonkarbonat gefällt und schließlich das Bi₂O₃ gewogen. Es wurden 0.2787 g Bi₂O₃ erhalten. Einer Reduktion der verwendeten Kupfersulfatmenge zum Oxydul würde die Entstehung von 0.2229 g Bi₂O₃ entsprechen.

Erhitzt man Weinsäure enthaltende, ammoniakalische Kupferlösungen mit Wismut anhaltend im Wasserbade, so wird allmählich auch die Kupferverbindung unter Kupferausscheidung durch das Wismut zersetzt. Allein dieser Vorgang verläuft sehr langsam. Selbst nach mehrstündiger Erhitzung waren die Kupferreaktionen des Bodenkörpers nur schwache.

Alkalische Kupferlösungen (Fehling'sche Lösung sowie Kupfersulfat-Glyzerin-Alkalilauge) werden, wie die folgenden Versuche lehren, durch Arsen vollständig, durch Wismut nahezu vollständig reduziert. Das Arsen bleibt hier trotz der Kupferaufnahme dunkel; das Antimon jedoch sowie das Wismut bedecken sich mit dem charakteristischen roten Überzug von metallischem Kupfer. Hingegen schreibt Gmelin-Kraut-Friedheims Handbuch² über das Antimon: »Reduziert nicht Fehling'sche Lösung«.

Die Versuche mit Arsen ergaben:

- I. 15 cm³ CuSO₄-Lösung, enthaltend 1.0389 g CuSO₄+5H₂O, 15 cm³ alkalische Seignettesalzlösung, 7 g gepulvertes Arsen, wurden in eine Röhre eingeschmolzen und bis zur Entfärbung geschüttelt. Die Röhre blieb dann 3 Tage stehen. Nach dem Öffnen wurde der dunkle Bodenkörper im Goochtiiegel abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf 150 cm³ mit Wasser verdünnt. Die Bestimmung der gebildeten arsenigen Säure wurde auf jodometrischem Wege vorgenommen. Es wurden 115.1 cm³ 1/20-norm.-Jodlösung verbraucht. Somit sind 0.2847 cm³ As₂O₃ entstanden, während theoretisch 0.2745 As₂O₃ sich hätten bilden sollen.
- II. 5 cm³ CuSO₄-Lösung, enthaltend 1.2514 g CuSO₄+5H₂O, 40 cm³ 10prozentige wässrige Kalilauge, 5 cm³ Glyzerin und 9 g gepulvertes Arsen wurden in eine Röhre eingeschmolzen und in der Kälte bis zur Entfärbung geschüttelt. Die Röhre blieb 19 Tage stehen, wurde sodann geöffnet und der Inhalt durch Filtrieren im Goochtiiegel vom dunklen Bodenkörper befreit. In dem auf 100 cm³ verdünntem Filtrate wurde die arsenige Säure jodometrisch bestimmt. Es wurden 133.2 cm³ 1/20-norm.-Jodlösung verbraucht, entsprechend 0.3295 g As₂O₃, während theoretisch 0.3307 g As₂O₃ hätten entstehen sollen.

¹ Vanino und Treubert, Berliner Berichte, 31, (1898) 1303.

² V. 1. 785.

- III. 5 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $1\cdot2514\text{ g}$ $\text{CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$, 35 cm^3 10prozentige wässrige Kalilauge, 5 cm^3 Glyzerin, 7 g Arsen blieben in zugeschmolzener Röhre 3 Wochen stehen. Weitere Aufarbeitung wie bei II. Es wurden $132\cdot4\text{ cm}^3$ $\frac{1}{20}$ -norm.-Jodlösung verbraucht, entsprechend $0\cdot3276\text{ g}$ Arsentrioxyd, während $0\cdot3307\text{ g}$ As_2O_3 hätten entstehen sollen.

Die Versuche mit Antimon ergaben:

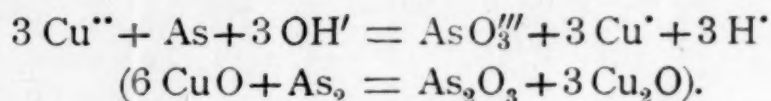
- I. 15 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $1\cdot0389\text{ g}$ $\text{CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$, 15 cm^3 alkalische Seignettesalzlösung und 10 g gepulvertes Antimon wurden im offenen Kolben über dem Drahtnetz erhitzt. Schon in der Kälte beginnt sich das Antimon mit einer rötlichen Kupferschichte zu bedecken, die in der Wärme noch deutlicher hervortritt. Das Antimon wurde in kleinen Anteilen eingetragen und die Flüssigkeit bis zur Entfärbung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Bodenkörper filtriert und im klaren Filtrat nach Zusatz von Weinsäure und Natriumbicarbonat das Antimontrioxyd jodometrisch bestimmt. Es wurden $111\cdot3\text{ cm}^3$ $\frac{1}{20}$ -norm.-Jodlösung verbraucht, entsprechend $0\cdot4064\text{ g}$ Sb_2O_3 , während $0\cdot3999\text{ g}$ Sb_2O_3 hätten entstehen sollen.
- II. 5 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $1\cdot2514\text{ g}$ $\text{CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$, 5 cm^3 Glyzerin, 40 cm^3 10prozentige Kalilauge wurden mit 7 g gepulvertem Antimon, das in kleinen Anteilen eingetragen wurde, bis zur Entfärbung erhitzt. Weitere Aufarbeitung wie bei II. Verbraucht wurden $130\cdot29\text{ cm}^3$ $\frac{1}{20}$ -norm.-Jodlösung, entsprechend $0\cdot4754\text{ g}$ Sb_2O_3 , während $0\cdot4818\text{ g}$ Sb_2O_3 entstehen sollten.
- III. Wiederholung von II. Verbraucht 129 cm^3 $\frac{1}{20}$ -norm.-Jodlösung, entsprechend $0\cdot4708\text{ g}$ Sb_2O_3 gegen $0\cdot4818\text{ g}$ Sb_2O_3 , die theoretisch entstehen sollten.

Die Versuche mit Wismut ergaben:

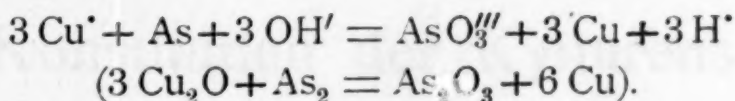
- I. 5 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $1\cdot2514\text{ g}$ $\text{CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$, 6 cm^3 Glyzerin, 45 cm^3 10prozentige Kalilauge wurden erhitzt und allmählich 20 g Wismut eingetragen. Beim Kochen erfolgte starke Kupferausscheidung. Allein eine schwache blaue Färbung der alkalischen Lösung war auch beim anhaltenden Kochen nicht zum Verschwinden zu bringen. Nach dem Erkalten wurde im Goochtiigel filtriert, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, das Wismut durch doppelte Fällung mit Ammoniak und Ammonkarbonat entfernt und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die geringe Menge Kupfersulfid wurde abfiltriert, getrocknet und als CuO gewogen. Es wurden erhalten $0\cdot0107\text{ g}$ CuO , entsprechend $0\cdot0336\text{ g}$ $\text{CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$. Somit sind $2\cdot7\%$ des ursprünglich vorhandenen Kupfersulfats in Lösung geblieben.
- II. Wiederholung von I. Es wurden $0\cdot0178\text{ g}$ CuO , entsprechend $0\cdot0558\text{ g}$ unzersetzten $\text{CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$ erhalten. Somit sind hier $4\cdot5\%$ des ursprünglich vorhandenen Kupfersulfats in Lösung geblieben.
- III. 15 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $1\cdot0389\text{ g}$ $\text{CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$, 15 cm^3 alkalische Seignettesalzlösung wurden unter Zusatz von 9 g gepulvertem Wismut und 30 cm^3 Wasser gekocht bis nur eine ganz schwach blaue, bei weiterer Erhitzung nicht mehr verschwindende Färbung zu beobachten war. Es wurde filtriert, mit Salpetersäure eben angesäuert, mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und nach doppelter Fällung mit Ammoncarbonat das Wismut als Bi_2O_3 gewogen. Es wurden erhalten $0\cdot7367\text{ g}$ Bi_2O_3 , während theoretisch $0\cdot6454\text{ g}$ Bi_2O_3 hätten entstehen sollen. Das Filtrat der Wismutfällung enthielt nur Spuren von Kupfer.

Aus den vorangehenden Darlegungen ergibt sich somit:

I. Elementares Arsen wirkt auf ammoniakalische Kupferlösungen zunächst unter Reduktion zur Kuproverbindung ein:

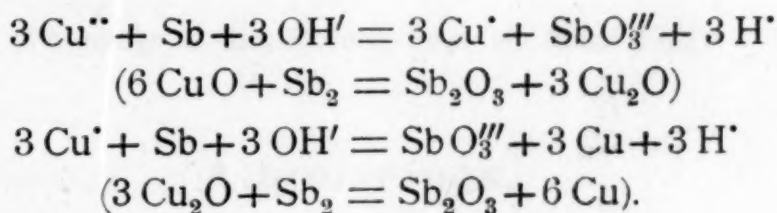


Aus der Kuproverbindung wird durch das Arsen Kupfer ausgeschieden:

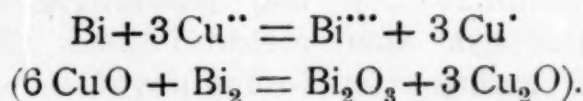


Das Kupfer wird von dem im Überschusse vorhandenen Arsen aufgenommen unter Bildung von grauschwarzem Arsenkupfer.

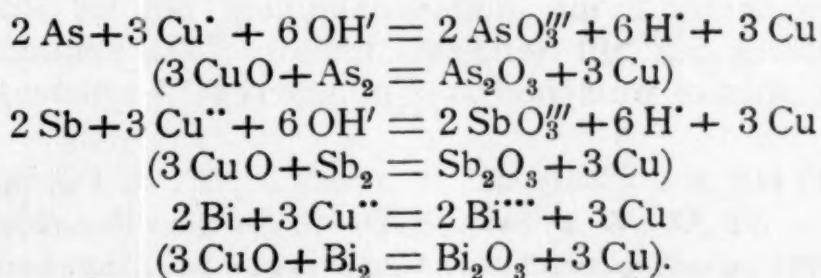
Die analogen Vorgänge spielen sich ab bei der Einwirkung von ammoniakalischen, Weinsäure enthaltenden Kupferlösungen auf elementares Antimon:



Der Bodenkörper ist hier rötlichschwarz und enthält das vom überschüssigen Antimon aufgenommene Kupfer. Bei der Einwirkung des Wismuts auf ammoniakalische, Weinsäure enthaltende Kupferlösungen erfolgt rasch nur Reduktion der Kupri-Verbindung zur Kuproverbindung.



II. Alkalische Kupferlösungen (Fehling'sche Lösung, Kupferalkaliglyzeratlösung) werden durch Arsen, Antimon und Wismut unter Ausscheidung von Kupfer reduziert.



Das den Bodenkörper bildende Arsen bleibt auch nach der Kupferaufnahme dunkel, Antimon und Wismut hingegen überziehen sich mit einer roten Kupferschichte.

Handwritten text, mostly illegible due to fading and bleed-through. Some words like "Handwritten" and "Text" are visible.

Handwritten text, mostly illegible due to fading and bleed-through. Some words like "Handwritten" and "Text" are visible.

Handwritten text, mostly illegible due to fading and bleed-through. Some words like "Handwritten" and "Text" are visible.

de
So
ge
Di
die
W
Ca
au
de
vo
für
K
de
Ca

Zur Konstitution der Kynurensäure

Von

Ernst Späth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. März 1921)

Allgemeines.

Die Kynurensäure, das bekannte Stoffwechselprodukt im Harn des Hundes, wurde von Liebig¹ entdeckt, von Schneider², Schmiedeberg³, Kretschy⁴, Ellinger⁵ und anderen Forschern genauer untersucht und als eine Oxychinolincarbonsäure erkannt. Die Stellung der Hydroxylgruppe in dieser Verbindung wurde durch die Synthese des Kynurens, des 4-Oxychinolins, durch Franz Wenzel⁶ ermittelt. Das Problem war anscheinend gelöst, als Camps⁷ 1901 eine 4-Oxychinolin-3-carbonsäure darstellte und sie auf Grund der Bestimmung des Schmelzpunktes für identisch mit der natürlichen Kynurensäure erklärte. Da erschien 1914 eine Arbeit von Annie Homer⁸, in welcher gezeigt wird, daß die Kynurensäure, für welche Schmiedeberg den Schmelzpunkt 264 bis 266° und Kretschy 257 bis 258° gefunden hatten, durch oftmaliges Umlösen den Schmelzpunkt 289° erreicht, welcher für die gleichfalls von Camps dargestellte 4-Oxychinolin-2-carbonsäure zutrifft. Auf diesen

¹ Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm., 86, 125 (1853); 108, 354 (1858).

² Schneider, Sitzungsber. der Wiener Akad. d. W., 59, 24.

³ Schmiedeberg und Schultzen, Ann. d. Chem. u. Pharm., 164, 155 (1872).

⁴ Kretschy, Monatshefte für Chemie, 2, 57 (1881); 4, 156 (1883); 5, 16 (1884).

⁵ Ellinger, Ber. der Deutschen Chem. Ges., 37, 1801 (1904).

⁶ F. Wenzel, Monatshefte für Chemie, 15, 462 (1894).

⁷ Camps, Zeitschr. f. physiol. Chem., 33, 390 (1901).

⁸ Annie Homer, Journ. of Biol. Chem., 17, 509 (1914).

Befund hin wird nun von A. Homer die Kynurensäure als 4-Oxychinolin-2-carbonsäure angesprochen, von physiologischen Chemikern als solche geführt, während bei einigen anderen Chemikern¹ die alte Formel ihre Gültigkeit behält.

Bei der Beurteilung der Identifizierung der natürlichen Kynurensäure mit einer der beiden synthetischen Säuren fällt auf, daß weder Camps noch Homer zum Vergleich der Säuren Abkömmlinge derselben dargestellt hatten, welche zum Unterschied von den freien Säuren einen scharfen Schmelzpunkt ohne Zersetzung zeigten. Diese genauere Art der Identifizierung wäre im vorliegenden Falle deshalb sehr notwendig gewesen, weil bekanntlich die Schmelzpunkte von Säuren, welche unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen, zumeist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängen und öfters durch kleine Verunreinigungen² stark beeinflußt werden. Aus letzterem Grunde ist das zumeist gepflogene gleichmäßige Erhitzen bei der Bestimmung solcher Schmelzpunkte nicht ausreichend genug, um sicher vergleichen zu können. So interessant auch die Angaben von Annie Homer sind, bringen sie dennoch keinen zwingenden Beweis für die Stellung der Carboxylgruppe in der Kynurensäure. Nach der kürzlich erschienenen Arbeit von Ellinger und Matsuoka³, welche die Umwandlung des Tryptophans in Kynurensäure im Tierkörper zum Gegenstand hatte und Anlaß zu dieser Arbeit war, glaubte ich sogar, daß die alte Formel größere Wahrscheinlichkeit besitzen könnte. Daher mußte bei der Wichtigkeit, welche die Kynurensäure als Stoffwechselprodukt hat, diese Frage einmal eindeutig gelöst werden, was leicht gelang, da größere Mengen Kynurensäure zur Verfügung standen.

Zunächst konnte durch Darstellung des Methylesters der Kynurensäure, welcher als Chlorhydrat in Methylalkohol schwer löslich ist, eine rasche Reinigung der durch eiweißartige Verbindungen stark verunreinigten Säure erzielt werden, ein Verfahren, welches sich auch zur sicheren Erkennung kleiner Mengen roher Kynurensäure gut eignen wird.

Dann überführte ich die aus dem Ester erhaltene Kynurensäure durch Phosphorpentachlorid in eine 4-Chlorchinolincarbon-säure und ersetzte in dieser Verbindung das Chlor katalytisch durch Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium-Bariumsulfat. Die so gewonnene Säure wurde durch Umwandlung in den Methylester und in das Amid scharf als Chinolin-2-carbonsäure gekennzeichnet.

Zur Prüfung dieses analytischen Resultates stellte ich die 4-Oxychinolin-2-carbonsäure nach Camps synthetisch dar, über-

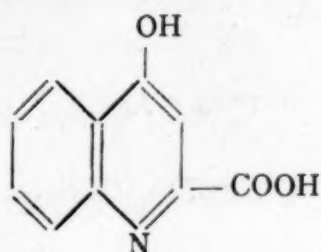
¹ v. Niementowski und Sucharda, Journ. f. prakt. Chem., 94, 199 (1916); ferner S. Gabriel, Ber. der Deutschen Chem. Ges., 51, 1505 (1918).

² Casimir Fajans, Zeitschr. f. physik. Chem., 73, 54 (1910).

³ Ellinger und Matsuoka, Zeitschr. f. physiol. Chem., 109, 259 (1920).

führte sie in den Methylester, in den Methyläthermethylester und in den Benzoylmethylester, Verbindungen, die mit den entsprechenden Abkömmlingen der natürlichen Kynurensäure in Schmelz- und Mischschmelzpunkt sich identisch erwiesen.

Damit ist festgestellt, daß die Kynurensäure als 4-Oxychinolin-2-carbonsäure aufzufassen ist:



Die Angabe von Camps, der die Kynurensäure durch Schmelzpunktsbestimmung mit der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure identifizierte, ist unrichtig, was um so bezeichnender ist, als er auch die mit der Kynurensäure tatsächlich identische 4-Oxychinolin-2-carbonsäure synthetisch erhalten hatte. Wie wenig eben der Schmelzpunkt der Kynurensäure zum Vergleichen geeignet ist, kann daraus erkannt werden, daß bei einem und demselben Produkt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens Schmelzpunkte von 255 bis 289° erhalten werden.

Übereinstimmend mit den vorliegenden experimentellen Resultaten ist das Ergebnis von A. Homer. Wenn auch aus ihrer Arbeit keine bestimmten Schlüsse gezogen werden können, hat diese Forscherin jedenfalls eine Frage, welche bereits längere Zeit falsch beantwortet war, von neuem aufgerollt und richtig gedeutet.

Durch die sichere Aufklärung der Kynurensäure ist auch der Vorgang, den Ellinger und Matsuoka¹ für die Umwandlung des Tryptophans in Kynurensäure im Tierkörper annehmen, auf eine feste Grundlage gestellt.

Experimentelles.

Die in Verwendung genommene rohe Kynurensäure war eine grünlich gelbbraune Masse von urinösem Geruch. Die Reinigung derselben erfolgte über den Methylester.

25 g der fein zerriebenen, bei 120° getrockneten unreinen Säure wurden mit 200 cm³ Methylalkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. In der braunschwarzen Flüssigkeit hatten sich nach einiger Zeit glänzende Krystalle abgeschieden. Nach mehrstündigem Stehen am Eis wurde scharf abgesaugt und einige Male mit kaltem Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, nachgewaschen. Die fast farblosen Krystalle wurden mit etwa 200 cm³

¹ L. c.

kochendem Wasser übergossen, umgerührt und rasch von einer geringen Menge ungelöster Substanz abgesaugt und abgekühlt. Beim Versetzen mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat entstand eine fast weiße krystallinische Fällung, die nach dem Trocknen 14 g wog und bei 224° unter Gasentwicklung schmolz. Nach dem Umlösen aus heißem Methylalkohol blieb der Schmelz- und Zersetzungspunkt derselbe.

0.1470 g gaben nach Zeisel 0.1713 g AgJ.

Gef. OCH_3 15.39 %;

ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{O NCOOCH}_3$ 15.27 % OCH_3 .

5 g des umgelösten Esters wurden mit 50 cm³ 10 prozentiger Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann mit etwas Wasser verdünnt und mit 40 cm³ 10 prozentiger Salzsäure versetzt. Es schied sich in fast quantitativer Ausbeute weiße, krystallinische Kynurensäure ab. Im Roth'schen Apparat lag bei raschem Erhitzen der Punkt, bei dem die Säure unter Kohlendioxydentwicklung schmolz, bei 270 bis 271°, während Schmiedeburg und Schultzen 264 bis 266°, Kretschy 257 bis 258° fanden. Erfolgte die Schmelzpunktsbestimmung in der Weise, daß fast das ganze Thermometer samt der langen oben offenen Kapillare in konzentrierte Schwefelsäure tauchte, die sich in einem Jenaer Rohr befand, so wurde, falls das Einführen des Thermometers samt Kapillare erst nach dem Erhitzen des Bades auf 260° erfolgte, der Schmelzpunkt 274° gefunden. Die so gewonnene Kynurensäure wurde nun dreimal aus heißer 40 prozentiger Essigsäure umgelöst. Bei raschem Erhitzen in dem auf 260° vorgewärmten Schwefelsäurebad lag der Zersetzungspunkt dieser Substanz bei 287 bis 288°, während Annie Homer für ihre reinste Kynurensäure 288 bis 289° fand. Erhitzt man jedoch langsam ohne Vorheizen des Bades, so können je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens Schmelzpunkte bis zu 260° herab erhalten werden. Wird die vollständig reine Säure auf 255 bis 257° erhitzt, so erfolgt nach 10 bis 15 Minuten Schmelzen unter Gasentwicklung. Der Schmelzpunkt ist demnach keine besonders charakteristische Eigenschaft der Säure.

Umwandlung der Kynurensäure in die Chinolin-2-carbonsäure.

Zunächst wurde die Kynurensäure in die entsprechende Chlorchinolincarbonsäure umgewandelt.

2 g der bei 140° getrockneten reinen Kynurensäure wurden mit 15 cm³ Phosphoroxychlorid und 10 g Phosphörpentachlorid eine Stunde auf 135° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in kleinen Teilen in Wasser eingetragen, dann mit Soda die Säuren abgestumpft und schließlich mit konzentrierter Kalilauge versetzt.

Es schied sich eine weiße krystallinische Masse aus, welche das in Lauge schwer lösliche Kaliumsalz der 4-Chlorchinolincarbonsäure ist. Es wurde abgesaugt, mit Kalilauge nachgewaschen, dann in heißem Wasser gelöst, filtriert und mit Salzsäure eine weiße krystallinische Säure gefällt, welche bei 170 bis 171° unter Schwärzung und Kohlendioxydentwicklung schmolz. Nach dem Umlösen aus heißem Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 170 bis 171°. Die Ausbeute war 1·5 g.

0·1500 g gaben nach Carius 0·1053 g AgCl.

Gef. 17·36 % Cl;

ber. für $C_{10}H_6O_2NCl$ 17·08 % Cl.

Der Ersatz von Chlor gegen Wasserstoff wurde wie folgt vorgenommen:

0·68 g der 4-Chlorchinolincarbonsäure wurden mit einem Gemisch von 25 g Eisessig, 30 cm^3 Wasser und 1 g Natriumazetat gelinde erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Nun wurde durch 12 Stunden gut gereinigter Wasserstoff in die mit Palladium-Bariumsulfat versetzte Lösung durchgeleitet. Noch rascher verläuft die Reduktion, wenn man die Säure in der doppelten der berechneten Menge Ätznatron löst und sonst in gleicher Weise verfährt. Das klar filtrierte Reaktionsprodukt wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure im Vakuum eingedampft. Da der Rückstand leicht durch warmes Wasser gelöst werden konnte, war es ziemlich wahrscheinlich, daß Chinolin-2-carbonsäure vorlag. Zur sicheren Identifizierung wurden Ester und Amid dargestellt.

Das vollständig trockene Reduktionsprodukt wurde mit 60 cm^3 Methylalkohol übergossen und dann kochend mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nun wurde noch 12 Stunden mäßig erwärmt, im Vakuum von der Hauptmenge des Methylalkohols befreit und die mit Wasser und Kaliumbicarbonat versetzte Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der beim Abdestillieren hinterbleibende Ester wurde aus Benzin umgelöst, wobei eine bei 79 bis 80° schmelzende Krystallmasse erhalten wurde. Nach nochmaligem Umlösen und Umschmelzen im Vakuum, wobei kleine Mengen Kohlenwasserstoffe weggingen, lag der Schmelzpunkt bei 85°. Hans Meyer¹ findet den Schmelzpunkt des Chinolin-2-carbonsäuremethylesters zu 78°, während Besthorn und Ibele² 85° angibt. Der Mischschmelzpunkt des von mir erhaltenen Esters mit nach Besthorn und Ibele dargestellten Chinolin-2-carbonsäuremethylester lag bei 85°.

Der erhaltene Ester wurde in das Amid übergeführt.

Eine kleine Menge des Esters wurde mit 3 cm^3 mit Ammoniak gesättigtem Äthylalkohol 24 Stunden stehen gelassen. Der beim

¹ H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 25, 1198 (1904).

² E. Besthorn und I. Ibele, Ber. der Deutschen Chem. Ges., 39, 2332 (1906).

Abdunsten verbleibende harzige Rückstand wurde mit Benzin einige Zeit verrührt, wobei er krystallinisch wurde. Durch Lösen in wenig Salzsäure und Fällen mit Lauge wurde er gereinigt und schmolz übereinstimmend mit Chinolin-2-carbonsäureamid¹ bei 132 bis 133°. Nach dem Vermischen mit einem nach Besthorn und Ibele¹ hergestellten Chinolin-2-carbonsäureamid erhielt ich gleichfalls den Schmelzpunkt 132 bis 133°. Chinolin-3-carbonsäureamid schmilzt nach William Hobson Mills und W. H. Watson² bei 198 bis 199°.

Vergleich der synthetischen 4-Oxychinolin-2-carbonsäure mit Kynurensäure.

4-Oxychinolin-2-carbonsäure wurde nach Camps³ aus *o*-Amidoazetophenon dargestellt. Die Rohsäure schmolz bei raschem Erhitzen bei 270 bis 271°, nach mehrmaligem Umlösen aus 40 prozentiger Essigsäure bei 287 bis 288°.

Von der synthetischen Säure wurde, wie vorher bei der Kynurensäure beschrieben worden ist, der Methylester hergestellt und als eine bei 224° unter Gasentwicklung schmelzende Krystallmasse erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit Kynurensäuremethylester lag bei derselben Temperatur.

Auch die Methyläthermethylester beider Säuren waren gleich.

0.5 g Methylester der natürlichen Kynurensäure wurden mit einer aus 3 cm³ Nitrosomethylurethan gewonnenen ätherischen Diazomethanolösung 24 Stunden stehen gelassen. Die ätherische Lösung wurde nun von unangegriffenem Ester abfiltriert. Nach dem Abdestillieren hinterblieben 0.15 g Krystalle, die bei 138 bis 140° schmolzen. Nach dem Waschen mit wenig verdünnter Kalilauge, Nachwaschen mit Wasser, Lösen in Äthylalkohol und Versetzen mit Wasser wurde das reine bei 148 bis 149° schmelzende Produkt erhalten. Auch der in Äther unlösliche Teil des Reaktionsproduktes gab beim Behandeln mit kalter Kalilauge noch etwas Ätherester.

0.1113 g gaben nach Zeisel 0.2388 g AgJ.

Gef. OCH₃ 28.34 %;

ber. für C₁₀H₅ON(OCH₃)₂ 28.58 % OCH₃.

Dieselbe Verbindung wurde in gleicher Weise aus dem synthetischen 4-Oxychinolin-2-carbonsäuremethylester gewonnen. Schmelz- und Mischschmelzpunkt beider Substanzen lagen bei 148 bis 149°.

¹ Besthorn und Ibele, l. c.

² W. H. Mills und W. H. Watson, Journ. of Chem. Soc., 97, 741 (1909).

³ Camps, Zeitschr. f. physiol. Chem., 33, 390 (1901).

Schließlich wurden noch die Benzoylprodukte der Ester dargestellt.

0.5 g Methylester der natürlichen Kynurensäure wurden in 3 cm³ warmen wasserfreien Pyridin gelöst, rasch abgekühlt und unter Umschwenken 0.5 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Nach 5 Minuten wurde in die zum Teil erstarrte Flüssigkeit Wasser hinzugefügt, die ausgeschiedene weiße Krystallmasse abgesaugt, einmal mit verdünnter Kalilauge und dann mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Wasser wurde in guter Ausbeute der bei 143° schmelzende Benzoylkynurensäuremethylester erhalten.

0.2470 g gaben nach Zeisel 0.1889 g AgJ.

Gef. OCH₃ 10.10 %;

ber. für C₁₇H₁₀O₃N(OCH₃) 10.10 % OCH₃.

Das aus dem synthetischen 4-Oxychinolin-2-carbonsäuremethylester erhaltene Benzoylprodukt schmolz gleichfalls bei 142 bis 143° und gab nach dem Vermischen mit Benzoylkynurensäuremethylester keine Depression des Schmelzpunktes.

Über die Anhalonium-Alkaloide

II. Die Konstitution des Pellotins, des Anhalonidins und des Anhalamins

Von

Ernst Späth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Allgemeines.

Vor etwa drei Jahren habe ich die Untersuchung der vor allem von A. Heffter¹ in den Anhalonium-Cacteen aufgefundenen physiologisch wirksamen Alkaloide in Angriff genommen und hiebei festgestellt, daß das Anhalin wahrscheinlich identisch ist mit dem Hordenin und daß dem Mezcalin, wie die Synthese erwies, sicher die Konstitution eines α -(3, 4, 5-Trimethoxyphenyl), β -aminoäthans zukommen müsse.²

Von den in diesen Drogen noch vorkommenden Alkaloiden Pellotin, Anhalonidin, Anhalamin, Anhalonin und Lophophorin mußten vor allem die ersten drei Basen Interesse erwecken, weil sie zwei Methoxylgruppen und jedenfalls auch einen phenolischen Hydroxylrest enthielten und demnach der Kern des Mezcalins möglicherweise als Norverbindung in ihnen präformiert sein konnte. Ich habe damals für diese drei Basen ohne weiteren experimentellen Beleg Formeln vermutet, welche von den Heffter'schen Bruttoformeln ziemlich weit abwichen, und wollte durch die

¹ A. Heffter, Ber. der Deutschen chem. Ges., 27, 2976 (1894); 29, 223 (1896); 31, 1194 (1898); 34, 3008 (1901); 38, 3634 (1905). Siehe auch Lewin, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak., 24, 401 (1888); 34, 377 (1894) und Kauder, Arch. f. Pharm., 37, 190 (1899).

² Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 40, 129 (1919).

Darstellung der angegebenen Verbindungen die entwickelten Anschauungen prüfen. Bei den nun vorgenommenen synthetischen Arbeiten hatte ich aber zunächst große Schwierigkeiten, so daß ich diesen Weg vorläufig aufgeben mußte. Da mir durch die Freundlichkeit des Herrn Geheimrates A. Heffter, wofür ich auch an dieser Stelle danken möchte, etwa 2 g Anhalamin, 1 g Anhalonidin und 2 g Pellotin als Chlorhydrate zur Verfügung gestellt wurden, ging ich daran, die Konstitution dieser Verbindungen auf analytischem Wege so weit zu klären, als die vorhandenen Substanzmengen ausreichten.

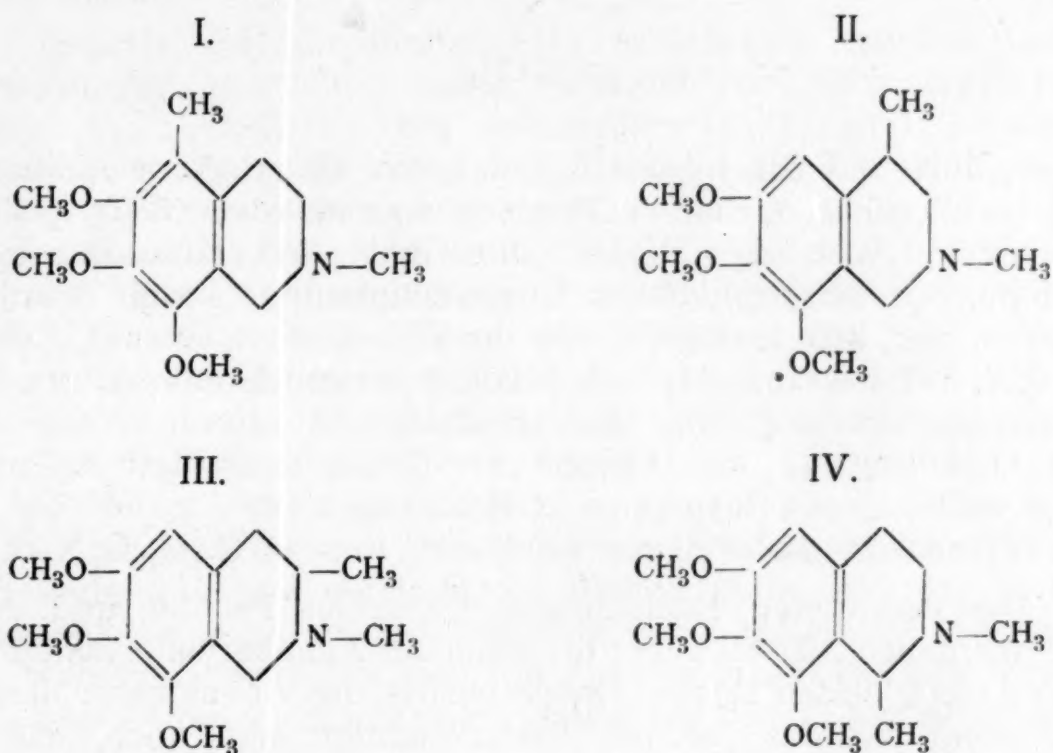
Zuerst versuchte ich, kleine Mengen von Pellotin, welche an Stelle der phenolischen Hydroxylgruppe zum Schutze eine Carbäthoxy- oder Äthylgruppe besaßen, vorsichtig mittels Kaliumpermanganat zu oxydieren und hierbei mußten, wenn die angegebenen Formeln zu Recht bestehen sollten, substituierte Gallussäuren entstehen. Obwohl ich vorher die möglichen Verbindungen dargestellt hatte und ihre Eigenschaften kannte, erhielt ich keine Spur von den erwarteten Körpern. Ebenso erfolglos blieb eine Oxydation eines methylierten Anhalamins, bei welchem die sonst leicht isolierbare Trimethylgallussäure erhalten werden sollte. Die Ansicht, daß das Pellotin und das Anhalonidin Abkömmlinge des Mezcalins mit einer phenolischen Hydroxylgruppe seien, konnte nicht mehr aufrecht erhalten werden, als es sich zeigte, daß das Dimethylmezcalinjodmethylat weder mit dem Methylpellotinjodmethylat noch mit dem Dimethylanhalonidinjodmethylat identisch war.

Das Nichtauftreten von substituierten Gallussäuren bei der Oxydation dieser Alkaloide ließ den Gedanken aufkommen, daß diese Basen nicht Verbindungen mit einer offenen Seitenkette seien, sondern daß in ihnen der Stickstoff zyklisch gebunden ist, was natürlich bei der Oxydation einen komplizierteren Reaktionsverlauf bedingt. Den Beweis hiefür erbrachte ich durch den Hofmann'schen Abbau des Pellotins. Das quaternäre vollständig methylierte Pellotinjodmethylat gab beim Erhitzen mit Ätzkali zunächst ein Amin, welches erst nach neuerlichem Anlagern von Jodmethyl und Verkochen mit Ätzkali einen stickstofffreien Körper lieferte. Aus dem Ergebnis, daß der Stickstoff erst nach zwei Spaltungen aus dem Pellotin entfernt wird, war ersichtlich, daß der Stickstoff in dieser Base nicht an einer offenen Seitenkette sitzen konnte, um so mehr als das Jodmethylat des vollständig methylierten Mezcalins beim Kochen mit Lauge sogleich einen stickstofffreien Körper lieferte. Der Stickstoff mußte also im Pellotin ringförmig gebunden sein.

Von den nun möglichen Ringsystemen kam unter Berücksichtigung der Bruttoformel vor allem der Tetrahydroisochinolinring in Betracht, weil gemäß der Arbeit v. Braun's¹ diese Verbindungen

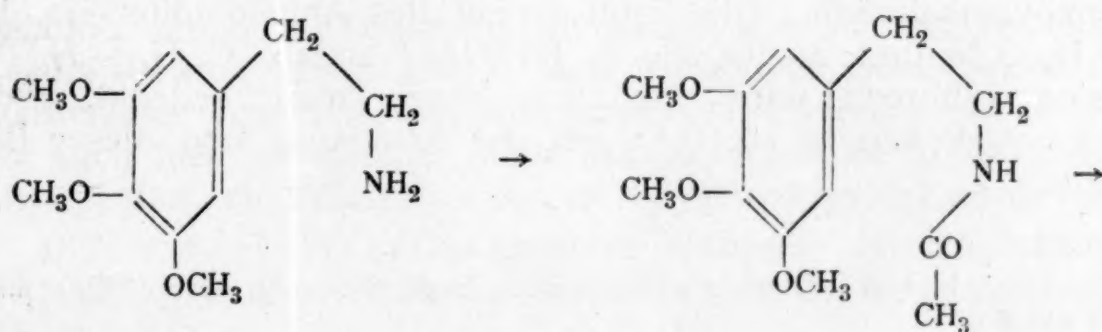
¹ v. Braun, Ber. der Deutschen chem. Ges., 49, 2631 (1916).

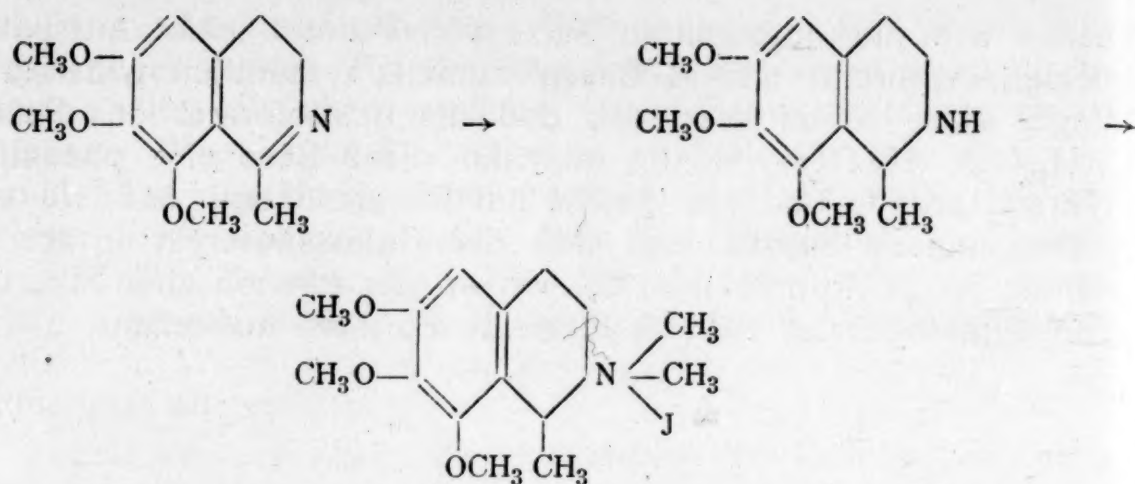
ebenso wie die quaternären Salze von Pellotin leicht Aufspaltung erleiden, während andere Basen zumeist wesentlich widerstandsfähiger sind. Nahm man an, daß die Bruttoformel des Pellotins $C_{13}H_{19}O_3N$ (Heffter) richtig ist, daß diese Base eine phenolische Hydroxylgruppe und ein Methyl am Stickstoff hat, daß sie einen Isochinolinkern enthält und daß der Gallussäurerest in ihr vorgelagert ist, so konnte man für ein an der phenolischen Hydroxylgruppe methyliertes Pellotin folgende Formeln aufstellen:



Ohne auf die bei der Auswahl dieser Formeln gemachten Überlegungen näher einzugehen, will ich nur erwähnen, daß die Verbindung IV am ehesten mit Methypellotin identisch sein konnte, weil bei dieser Formel die Beziehungen zum Mezcalin am deutlichsten zum Ausdruck kamen und weil das beim Pellotin beobachtete Auftreten von optischer Nichtaktivität hier zwanglos durch einen Ringschluß aus Mezcalin mittels Azetaldehyd ohne Enzymwirkung erklärt werden konnte.

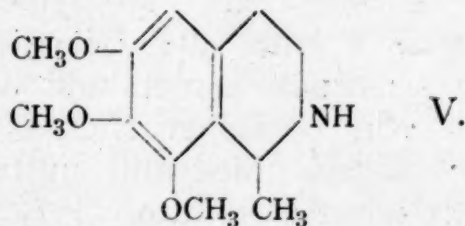
Ich habe daher die Synthese des Jodmethylenes der Verbindung IV aus Mezcalin gemäß der Reaktionsfolge





durchgeführt und dann gefunden, daß das so erhaltene quaternäre Jodid in allen Eigenschaften identisch war mit dem Methylpellotin-jodmethylat. Auch die Pikrate, die Gold- und Platinsalze beider Verbindungen zeigten völlige Übereinstimmung. Damit war also erwiesen, daß dem Methylpellotin die Konstitution eines 1, 2-Dimethyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochinolins (Formel IV) zukommen müsse. Da die Bruttoformel dieser Verbindung $C_{14}H_{21}O_3N$ ist und das Pellotin an Stelle einer Methoxylgruppe der synthetischen Base eine OH-Gruppe enthält, ist die von A. Heffter für das Pellotin ermittelte Formel $C_{13}H_{19}O_3N$ richtig.

Die vermuteten Beziehungen zwischen Pellotin und Anhalonidin ergaben sich aus der Identität der Jodmethyle der vollständig methylierten Basen. Daher besitzt das Anhalonidin dasselbe Ringsystem wie das Pellotin. Berücksichtigt man noch, daß das Anhalonidin eine sekundäre Base ist, wie Heffter und auch ich durch die Bildung von *N*-Azyilverbindungen nachweisen konnte, so ergibt sich für O-Methylanhalonidin folgende Konstitution:

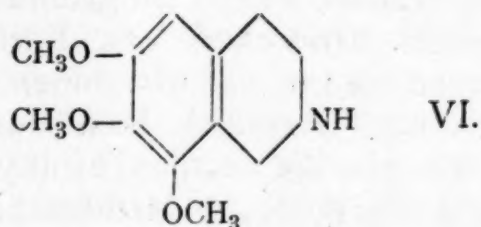


Damit stimmte überein, daß das *N-m*-Nitrobenzoylprodukt der synthetischen Base V identisch war mit dem Methyl-*N-m*-Nitrobenzoylanhalonidin. Die Bruttoformel des Anhalonidins ist daher $C_{12}H_{17}O_3N$ und nicht, wie A. Heffter¹ angab, $C_{12}H_{15}O_3N$. Diese kleine Differenz wird erklärlich, wenn man bedenkt, welche Schwierigkeiten A. Heffter bei der Reindarstellung dieser Basen hatte.

¹ A. Heffter, Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 1196 (1898) und 29, 224 (1896).

Durch die im vorstehenden gemachten Angaben ist sicher-
gestellt, daß sowohl Pellotin als auch Anhalonidin Abkömmlinge
von 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolin vorstellen.
Ungelöst bleibt noch die Frage, welches der drei Methoxyle 6, 7
und 8 als Phenolhydroxyl vorliegt. Analytisch läßt sich der Nach-
weis dieser Stellung bei den kleinen noch zur Verfügung stehen-
den Substanzmengen nicht mehr erbringen, doch sind Versuche
im Gange, welche die Entscheidung auf synthetischem Wege
liefern sollen.

Betreffs der Konstitution des Anhalamins wurden folgende
Vorstellungen gemacht: Dieses Alkaloid hat nach Heffter die
Formel $C_{11}H_{15}O_3N$, ist ein sekundäres Amin und enthält ein
phenolisches Hydroxyl. Weil das Mezcalin die Formel $C_{11}H_{17}O_3N$
besitzt, ist für eine Base, die im Mezcalin an Stelle einer OCH_3 -
Gruppe einen Hydroxylrest enthält, $C_{10}H_{15}O_3N$ und für einen am
Stickstoff einfach methylierten Abkömmling dieser Verbindung
 $C_{11}H_{17}O_3N$ zu erwarten. Trotz der Differenz von zwei Wasser-
stoffatomen konnte letztere Verbindung mit Anhalamin identisch
sein. Da aber das Dimethylmezcalinjodmethylat verschieden war
vom Dimethylanhalaminjodmethylat, war es ausgeschlossen, daß
im Anhalamin der Mezcalintypus vorliegen konnte. Ferner war
der Befund, daß bei der Oxydation von *O*-Methylanhalamin keine
Trimethylgallussäure entstand, ein Beweis dafür, daß der Stickstoff
keinesfalls an einer offenen Seitenkette sitzen konnte. So war es
sehr wahrscheinlich, daß auch im Anhalamin ein Isochinolingebilde
vorliegen könne und ich nahm daher für das *O*-Methylanhalamin
folgende Konstitution an:



Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch
die glatte Synthese dieser Verbindung aus Mezcalin und Formal-
dehyd erbracht. Das *N-m*-Nitrobenzoylprodukt dieser Base war
identisch mit dem am Sauerstoff methylierten *N-m*-Nitrobenzoyl-
anhalamin. Auch die quarternären Jodide von VI und *O*-Methyl-
anhalamin waren völlig gleich. Das Anhalamin ist demnach der
Dimethyläther von 6, 7, 8-Trioxytetrahydroisochinolin. Unbekannt
bleibt auch hier, an welcher Stelle das nichtmethylierte phenolische
Hydroxyl sitzt, ein Problem, das durch Synthese gelöst werden soll.

Die von Heffter aufgestellte Formel des Anhalamins
 $C_{11}H_{15}O_3N$ wird also durch die Synthese des *O*-Methylanhalamins
bestätigt.

Von den nun genauer untersuchten Anhalonium-Alkaloiden finden sich Anhalin in *Anhalonium fissuratum*, Pellotin in *Anhalonium Williamsi*, Mezcalin, Anhalonidin, Pellotin, Anhalamin und die zwei noch nicht aufgeklärten Basen Anhalonin und Lophophorin in *Anhalonium Lewinii* Hennings. Die bereits von einigen Forschern ausgesprochene Ansicht, daß die in einer Pflanzenfamilie vorkommenden Basen zumeist einen ähnlichen chemischen Bau zeigen, ist auch hier in schöner Weise ausgeprägt. Anhalin und Mezcalin gehören zu den in mehreren Pflanzenfamilien sich findenden α -Phenyl- β -aminoäthanen. Pellotin, Anhalonidin und Anhalamin stehen jedenfalls als Tetrahydroisochinolinderivate zu mezcalinartigen Basen in naher Beziehung. Von einigem Interesse sind auch die Schlüsse, welche über die Entstehung dieser Alkaloide gemacht werden können. Vom Anhalin und Mezcalin dürfte ziemlich sicher anzunehmen sein, daß diese Basen als Spaltprodukte von substituierten Phenylalaninen, also entstanden durch Eiweißzerfall, aufzufassen sind. Derartige Überlegungen sind übrigens bereits von Pictet und anderen bei einfacheren Basen gemacht worden. Von größerer Wichtigkeit scheint mir aber das gleichzeitige Vorkommen von α -Phenyl, β -aminoäthanen nach Art des Mezcalins und der entsprechenden Tetrahydroisochinolin-Abkömmlinge in derselben Pflanze zu sein. Diese Tatsache und die Möglichkeit, daß Tetrahydroisochinolin-Verbindungen aus α -Phenyl, β -aminoäthanen durch Kondensation mit Aldehyden entstehen können, geben Aufschluß über den Weg, welchen die Synthese des Pellotins, des Anhalonidins und des Anhalamins in diesen Pflanzen nimmt. Während die beiden ersten Basen aus einem Mezcalin, der an Stelle einer Methoxylgruppe einen phenolischen Hydroxylrest enthält, durch Ringschluß mittels Azetaldehyd oder durch zweimaliges Einwirken von Formaldehyd und nachfolgender Reduktion entstanden sein können, bildete sich Anhalamin wahrscheinlich aus derselben Base durch Formaldehyd. Es liegen hier meines Wissens die ersten Tetrahydroisochinolinderivate vor, deren Baustein in Form des *O*-Methyläthers als Begleitalkaloid in der Pflanze mit vorkommt.

Experimentelles.

Oxydationsversuche.

Vorerst versuchte ich eine Oxydation des Pellotins. Durch Ersatz der phenolischen Hydroxylgruppe durch die Carbäthoxygruppe sollte der in dieser Verbindung angenommene Benzolkern geschützt und die Stellung seiner Substituenten gekennzeichnet werden.

0.1 g Pellotinchlorhydrat wurde mit einer Lösung von 0.5 g Ätznatron in 6 cm³ Wasser und 0.8 cm³ Chlorkohlensäure-

äthylester 6 Minuten kräftig geschüttelt und dann der überschüssige Chlorkohlensäureester an der Pumpe abgesaugt. Das harzige Reaktionsprodukt, welches durch Aufnehmen mit Äther von der Lauge getrennt wurde, wog 0.13 g. Es wurde in 20 cm³ Eisessig gelöst und unter Umschwenken 18 cm³ Kaliumpermanganat (1 cm³ enthielt 0.0176 g KMnO₄) hinzugefügt. Nach kurzem Stehen wurde durch schwefelige Säure der Braunstein in Lösung gebracht, das Gemisch im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen und der ätherische Auszug im Vakuum von Äther und Essigsäure befreit. Aus dem nun verbleibenden Rückstand konnte keine krystallisierte Substanz erhalten werden. Jedenfalls befand sich im Auszug keine 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethylgallussäure¹ und keine 3-Carbäthoxy, 4, 5-Dimethylgallussäure², da diese Säuren in Wasser schwer löslich und leicht charakterisierbar sind.

Nun versuchte ich die Oxydation eines Pellotins, welches an Stelle der phenolischen Hydroxylgruppe eine Äthoxygruppe besaß.

0.34 g Pellotinchlorhydrat wurden in 5 cm³ Äthylalkohol suspendiert und 2 cm³ 5prozentiges äthylalkoholisches Ätznatron hinzugefügt. Nachdem Lösung eingetreten war, wurde auf +5° abgekühlt und 1 cm³ Nitrosoäthylurethan hinzugegeben. Im Laufe einer Stunde wurden noch 4 cm³ der Lauge eingetragen. Nach nochmaligem Hinzufügen von 1 cm³ Nitrosoäthylurethan und 6 cm³ der alkoholischen Lauge und dreistündigem Stehen wurden 0.25 g rohes Äthylpellotin isoliert. Dasselbe wurde ähnlich wie vorher beschrieben oxydiert und aufgearbeitet. Doch auch in diesem Falle wurde nichts Krystallisiertes erhalten.

Ebenso erfolglos war eine Oxydation des O-Methylanhalamins. Die Darstellung erfolgte aus Anhalamin mittels Nitrosomethylurethan und methylalkoholischer Kalilauge, wobei aus 0.2 g Anhalamin 0.11 g rohe Methylbase erhalten wurde. Durch Oxydation von 0.09 g Base mit 0.14 g Kaliumpermanganat in schon beschriebener Art und Extraktion mit Äther erhielt ich einen kleinen Rückstand, aus dem sich trotz sorgsamem Arbeitens die sehr charakteristische Trimethylgallussäure nicht abscheiden ließ.

Auf Grund dieser Versuche wurde die Ansicht, daß der Stickstoff dieser Basen in einer offenen Seitenkette sich befindet, fallen gelassen. Dies ergab sich auch zum Teil aus der Verschiedenheit von Dimethylmezcalinjodmethylat mit dem später beschriebenen Methylpellotinjodmethylat. Während die erste Verbindung bei 224 bis 225° und die zweite bei 226 bis 227° schmilzt, lag der Schmelzpunkt des Gemisches beider Stoffe bei 192 bis 198°.

¹ E. Späth, Monatshefte für Chemie, 41, 277 (1920).

² Diese Verbindung wird erst in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

Hofmann'scher Abbau des Methylpellotinjodmethyلاتes und des Dimethylmezcalinjodmethyلاتes.

Der Hofmann'sche Abbau des Methylpellotinjodmethyلاتes konnte bei den geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nur qualitativ studiert werden, gab aber trotzdem einigen Aufschluß über die Bindungsverhältnisse des Stickstoffs.

Zur Darstellung des Methylpellotinjodmethyلاتes, welches A. Heffter¹ bereits auf anderem Wege erhalten hat, wurden 0.57 g Pellotinchlorhydrat mit einer Lösung von 0.6 g NaOH in 6 cm³ Wasser und 1 g Dimethylsulfat eine Stunde auf der Maschine geschüttelt. Nach Hinzufügen von 3 g festem Jodnatrium und einigem Stehen schied sich das Methylpellotinjodmethyلات in guter Ausbeute vom Schmelzpunkte 225 bis 226° aus. Durch Umlösen aus wenig Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 226 bis 227°. Heffter findet für Pellotinjodmethyلات den Schmelzpunkt 199° und für Methylpellotinjodmethyلات, fast übereinstimmend mit meinem Befund, 225°.

0.2 g dieses Jodmethyلاتes wurden mit etwa 40 prozentiger Kalilauge in einem Jenaer Kölbchen erhitzt. Mit den übergehenden Wasserdämpfen destillierte ein Öl, welches aminartig roch und sich leicht in verdünnter Salzsäure löste. Dieses mittels Äther aufgenommene Amin wurde in das Jodmethyلات übergeführt und dann wie vorher mit Ätzkali behandelt. Diesmal destillierte außer Trimethylamin ein eigenartig riechendes Öl, welches sich in Salzsäure nicht mehr löste und jedenfalls ein stickstofffreier Körper sein mußte. Aus diesem Verhalten war ersichtlich, daß im Pellotin der Stickstoff nur zyklisch gebunden sein konnte.

Das Dimethylmezcalinjodmethyلات, welches am leichtesten durch Schütteln von Mezcalin mit einem Überschuß von Dimethylsulfat und Ätznatron und nachherigem Versetzen mit Natriumjodid als eine bei 224 bis 225° schmelzende Krystallmasse von schon bekannten Eigenschaften² erhalten werden konnte, gab bereits in der ersten Stufe des Hofmann'schen Abbaues einen stickstofffreien Körper. Erhitzt man nämlich das Dimethylmezcalinjodmethyلات mit etwa 25prozentigem Ätznatron, so destilliert mit den übergehenden Wasserdämpfen neben Trimethylamin ein Öl, welches sich in verdünnter Salzsäure nicht löst.

Synthese des 1, 2-Dimethyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinjodmethyلاتes und die Identität desselben mit Methylpellotinjodmethyلات und Dimethylanhalonidinjodmethyلات.

Aus den in der Einleitung angeführten Gründen wurde zunächst die Synthese des 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 3, 4-Dihydro-

¹ A. Heffter, Ber. der Deutschen chem. Ges., 29, 218 (1896).

² Monatshefte für Chemie, 40, 150 (1919).

isochinolins angestrebt und durch eine Methode erreicht, welche an anderen Beispielen bereits von Bischler und Napieralsky¹, Pictet und Kay², Decker und Schüler³ durchgeführt worden war. Als Ausgangsmaterial verwendete ich synthetisches Mezcalin⁴, welches in das N-Azetylprodukt und dann mittels Phosphor-pentoxyd in das entsprechende Dihydroisochinolin umgewandelt wurde.

4.4 g frisch destilliertes synthetisches Mezcalin¹ wurden mit 2.5 cm³ reinem Essigsäureanhydrid in einem Rundkolben 1½ Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsgefäß mit der Pumpe verbunden und die leicht flüchtigen Bestandteile unter allmählichem Erhitzen bis auf 150° entfernt. Der Rückstand wurde in 50 cm³ reinem wasserfreiem Toluol gelöst und im Laufe von 20 Minuten unter gelindem Kochen am Rückflußkühler 15 g Phosphor-pentoxyd in kleinen Mengen unter Umschütteln eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt, die wässrige Lösung vom Toluol getrennt und dann noch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Durch Versetzen mit einem Überschuß von Ätzkali und Ausziehen mit Äther wurde ein schwach gelb gefärbtes Amin erhalten, das in 30 cm³ Benzol gelöst und durch eine heiße Lösung von 5 g Pikrinsäure in 30 cm³ Benzol als Pikrat gefällt wurde. Nach dem Umlösen aus heißem Äthylalkohol, in welchem es bei Zimmertemperatur schwer löslich ist, erhielt ich 6.3 g Pikrat vom konstanten Schmelzpunkt 181 bis 182°. Wie sich nach Synthese und Analyse ergibt, liegt das Pikrat des 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 3, 4-Dihydroisochinolins vor.

I. 0.1022 g gaben nach Zeisel 0.1566 g AgI.

II. 0.1602 g gaben bei der Verbrennung 0.2866 g CO₂ und 0.0648 g H₂O.

Gef. I OCH₃ 20.24%, II C 48.81, H 4.53%;

ber. für C₁₆H₁₁O₇(OCH₃)₃N₄ = C₁₉H₂₀O₁₀N₄ OCH₃ 20.05%, C 49.13, H 4.34%.

Zur Sicherheit wurde noch das Pikrat des als Ausgangsmaterial benützten Mezcalins dargestellt und als eine bei 219 bis 220° schmelzende, in kaltem Äthylalkohol schwer lösliche Krystallmasse erhalten. Dieser Körper ist also verschieden von dem vorher beschriebenen Pikrat, übrigens gab auch der Mischschmelzpunkt beider Stoffe starke Depression (168 bis 170°). Die Methoxylbestimmung des Mezcalinpikrates stimmte auf die erwartete Verbindung.

¹ Bischler und Napieralsky, Ber. der Deutschen chem. Ges., 26, 1906 (1893).

² Pictet und Kay, Ber. der Deutschen chem. Ges., 42, 1976 (1909).

³ Decker und Schüler, Ber. der Deutschen chem. Ges., 42, 2075 (1909); Ann. der Chem., 395, 299 (1913).

⁴ Späth, Monatshefte für Chemie, 40, 139 (1919).

0·0571 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Zeisel 0·0916 g AgJ.

Gef. OCH_3 21·19%;

ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_3\text{N}_4$ 21·14% OCH_3 .

Auch die Platin- und Goldverbindungen des 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 3, 4-Dihydroisochinolins stimmten auf die angegebene Formel.

0·15 g der aus dem Pikrat erhaltenen freien Base wurden in 2 cm^3 2-n-Salzsäure gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Platinchlorid versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich orangefarbige Krystalle aus, welche bei 199° sich dunkel färbten und bei 200 bis 201° unter Blasenwerfen schmolzen.

0·0520 g der bei 100° getrockneten Verbindung gaben beim Glühen 0·0115 g Pt.

Gef. Pt 22·12%;

ber. für $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 22·14% Pt.

Das in ähnlicher Weise erhaltene Golddoppelsalz bildete strohgelbe bei 154 bis 156° schmelzende Krystalle.

0·1195 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Veraschen 0·0409 g Au.

Gef. Au 34·23%;

ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NAuCl}_4$ 34·28% Au.

Die Überführung von 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 3, 4-Dihydroisochinolin in 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochinolin wurde durch katalytische Anlagerung von Wasserstoff bei Gegenwart von Platin-Palladium vorgenommen.

Hiezu wurden 3 g des Pikrates der Dihydrobase mit verdünnter warmer Natronlauge zersetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nun so oft mit Natronlauge behandelt, bis die Lauge farblos blieb. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt ich ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches mit einer wässrigen Lösung von 0·1 g Gummi arabicum, 5 cm^3 Eisessig und 0·1 g $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ in eine Schüttelente gebracht wurde. Da die Hydrierung recht langsam einsetzte, wurde noch 0·17 g Platinchlorid hinzugegeben, worauf die Wasserstoffaufnahme rascher erfolgte. Im ganzen wurden von der Base 160 cm^3 bei 22° und 745 mm aufgenommen, während 156 cm^3 unter gleichen äußeren Verhältnissen berechnet werden. Das alkalisch gemachte Reaktionsprodukt wurde mit Äther erschöpft und das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl mit einer warmen Lösung von 2 g Pikrinsäure in Äthylalkohol versetzt. Beim Verdünnen mit Wasser entstand eine krystallinische Fällung, die nach längerem Stehen abgesaugt wurde. Der Schmelzpunkt dieses Pikrates lag bei 172 bis 173° und der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat der Dihydrobase wurde zu 145 bis 152° gefunden. Diese Verbindung ist in Alkohol viel leichter löslich als das Pikrat der ungesättigten Base. Die Ausbeute an reinem Produkt war

2.63 g. Aus der Mutterlauge wurde noch 0.2 g weniger reines Pikrat erhalten.

0.0895 g gaben nach Zeisel 0.1344 g AgJ.

Gef. OCH_3 19.84%;

ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}(\text{OCH}_3)_3\text{O}_7\text{N}_4$ 19.96% OCH_3 .

Das Platinsalz wurde durch Versetzen einer Lösung der freien Base in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid als zitronengelbe Fällung dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei langsamem Erhitzen bei 204 bis 206° unter Schwärzung und Aufschäumen, bei raschem bei 210 bis 212°.

0.1151 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Glühen 0.0252 g Pt.

Gef. Pt 21.89%;

ber. für $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 22.07% Pt.

Das Goldsalz der Tetrahydrobase bildete orangefarbige Krystalle, welche bei 147 bis 148° unter Aufschäumen schmolzen.

0.1045 g gaben beim Veraschen 0.0356 g Au.

Gef. Au 34.07%;

ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NAuCl}_4$ 34.16% Au.

Dieses durch Synthese und Analyse von Salzen zuverlässig als 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochinolin charakterisierte Amin wurde nun wie folgt in das quaternäre Jodid übergeführt.

0.4 g desamins wurde in einer Flasche mit 1 cm^3 Dimethylsulfat vermischt und allmählich unter starkem Schütteln mit 6 cm^3 einer 12prozentigen Natronlauge versetzt. Nach etwa 10 Minuten wurden 2.5 g Jodnatrium hinzugefügt, wobei nach kurzer Zeit eine krystallinische Fällung eintrat. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt und dann aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von etwas Jodnatrium umgelöst. Ich erhielt so 0.5 g schöner Krystalle, die bei 226 bis 227° ohne Gasentwicklung zu einer gelblichen Flüssigkeit schmolzen.

Die Jodbestimmung zeigte, daß das quaternäre Jodid vorlag.

0.0964 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.0578 g AgJ.

Gef. J 32.41%;

ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{NJ}$ 32.29% J.

Auch das Pikrat, das Gold- und Platinsalz stimmten auf die erwartete Verbindung.

Das Pikrat wurde durch Lösen des quaternären Jodids in heißem Wasser und Versetzen mit pikrinsaurem Natrium als gelbe krystallinische Fällung vom Schmelzpunkt 167 bis 168° erhalten.

0.0455 g gaben nach Zeisel 0.0651 g AgJ.

Gef. OCH_3 18.90%;

ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_3\text{N}_4$ 18.83%.

Zur Darstellung des Goldsalzes wurde das quaternäre Jodid mit frisch gefälltem Silberchlorid einige Zeit geschüttelt, klar filtriert und hierauf mit Goldchlorid versetzt, wobei gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 135 bis 136° ausfielen.

0.0868 g des bei 100° getrockneten Körpers gaben 0.0283 g Au.

Gef. Au 32.60%;

ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{NAuCl}_4$ 32.58% Au.

Das Platinsalz wurde aus dem quaternären Chlorid durch Versetzen mit Platinchlorid als rötlichgelbe Krystallmasse erhalten, welche bei 216 bis 217° unter Schwärzung und Aufschäumen schmolz.

0.0947 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.0197 g, das ist 20.80% Pt.

Ber. für $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N})_2\text{PtCl}_6$ 20.72% Pt.

Das so erhaltene 1, 2-Dimethyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinjodmethylat ist nun in allen Eigenschaften identisch mit dem von mir und auch von Heffter dargestellten Methylpellotin-jodmethylat. Auch die sonst noch hergestellten quaternären Verbindungen zeigten völlige Übereinstimmung. Im folgenden gebe ich eine Tabelle der Schmelz- und Mischschmelzpunkte der Salze beider quaternären Basen, wobei S das hier beschriebene synthetische Produkt, P das aus Pellotin erhaltene und S+P das Gemisch beider vorstellen.

	S	P	S+P
Jodid	226 bis 227°	226 bis 227°	226 bis 227°
Pikrat	167 bis 168°	167 bis 168°	167 bis 168°
Goldsalz	135 bis 136°	135 bis 136°	135 bis 136°
Platinsalz	216 bis 217°	215 bis 216°	215 bis 216°

Um den Wert der Mischschmelzpunkte dieser Salze zur Feststellung ihrer Identität zu prüfen, wurden einige diesbezügliche Versuche angestellt. Hierbei wurde ermittelt, daß Jodide, Pikrate und Goldsalze von verschiedenen Basen, welche in dieser Arbeit beschrieben sind, nach dem Vermischen mit einem Salz von gleichem Säurerest stets Depression der Schmelzpunkte zeigten, Platinsalze jedoch gaben diese Erscheinung nicht.

Folgende Mischschmelzpunkte wurden beobachtet: 2-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinjodmethylat (Schmelzpunkt 212 bis 213°) und 1, 2-Dimethyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinjodmethylat (226 bis 227°) schmolzen bei 185 bis 191°.

Letzteres Jodid und α -[3, 4-Dioxymethylen, 5-methoxy-] β -Dimethyl-aminoäthan-jodmethylat (245 bis 246°) schmolzen bei 205 bis 210°. Dimethylmezcalinjodmethylat (224 bis 225°) und 1, 2-Dimethyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinjodmethylat (226 bis 227°) schmolzen bei 195 bis 205°.

Die Mischschmelzpunkte von 1, 2-Dimethyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinmethylikrat (167 bis 168°) und dem Pikrat von 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 3, 4-Dihydroisochinolin (181 bis 182°) lag bei 148 bis 151°. Das Gemisch der letzteren Verbindung und des Mezcalinpikrates (218 bis 219°) schmolz bei 168 bis 175°.

Gemische der Goldsalze von 1, 2-Dimethyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinmethylchlorid (135 bis 136°) und vom Chlorhydrat des 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, 3, 4-Dihydroisochinolins (154 bis 156°) schmolzen bei 115 bis 123°, von ersterer Verbindung mit 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinchlorhydrat (147 bis 148°) bei 118 bis 120° und von ersterem quaternären Chlorid mit 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinchlorhydrat (139 bis 140°) bei 110 bis 117°.

Gemische der hier beschriebenen Platinsalze hatten den Schmelzpunkt der bei der niedrigeren Temperatur schmelzenden Verbindung. Es sind ausgesprochene Zersetzungspunkte, die sich gegenseitig kaum beeinflussen.

Aus diesen Versuchen erhellt, daß die in der Tabelle angeführten Mischschmelzpunkte der Jodide, Pikrate und Goldsalze benützt werden können, um die Identität der angegebenen Verbindungen auszusprechen.

Anschließend an die hier beschriebene Synthese des 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, -Tetrahydroisochinolins möchte ich noch erwähnen, daß die Versuche, Mezcalin durch Kondensation mit Azetaldehyd direkt in jene Base zu verwandeln, mißlingen.

Daß Anhalonidin dasselbe Ringsystem enthält wie Pellotin und wie die synthetische Tetrahydrobase, ergab sich aus dem Vergleich der Jodmethylate der vollständig methylierten Verbindungen und aus der Identität von 1-Methyl, 2-*m*-Nitrobenzoyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolin mit *O*-Methyl, *N*-*m*-Nitrobenzoylanhalonidin.

Zur Darstellung des vollständig methylierten Anhalonidinjodmethylikes wurden 0.3 g Anhalonidinchlorhydrat (Heffter), 0.6 g Ätznatron in 4 cm³ Wasser und 1.2 cm³ Dimethylsulfat eine halbe Stunde auf der Maschine geschüttelt, und dann mit 2 g Jodnatrium versetzt. Nach dem Impfen mit einer Spur Methylpellotinjodmethylat schieden sich sogleich Krystalle aus, die nach längerem Stehen abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 226 bis 227°. Die Gemische dieser Verbindung mit Methylpellotinjodmethylat oder mit 1, 2-Dimethyl,

6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolinjodmethyolat schmolzen bei derselben Temperatur.

Auch die Pikrate zeigten gleiches Verhalten. Eine kleine Menge des Dimethylanhalonidinjodmethylates wurde, wie früher ähnlich angegeben ist, in das Pikrat übergeführt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 167 bis 168°. Die Mischschmelzpunkte mit Methypellotinmethylopikrat und dem Pikrat der synthetischen quaternären Base wurde gleichfalls bei 167 bis 168° gefunden.

Da die Schmelzpunkte der quaternären Jodide und der Pikrate dieser Verbindungen durch Beimengen von anderen Salzen mit gleichem Säurerest zumeist starke Depression erfahren, konnte man schon aus obigem Befund auf die Gleichheit der angegebenen Verbindungen schließen. Ein weiterer Beweis wurde noch durch die Darstellung der *m*-Nitrobenzoylverbindungen erbracht.

Hiezu wurde zunächst Anhalonidin am sekundären Stickstoff *m*-nitrobenzoyliert, also derart, daß die phenolische Hydroxylgruppe unangegriffen blieb.

0.23 g Anhalonidinchlorhydrat wurden mit 0.6 g *m*-Nitrobenzoylchlorid und 20 cm³ 10prozentiger auf etwa 45° erwärmter Natronlauge in einer Schüttelflasche etwa 10 Minuten lang geschüttelt. Ein Teil des Reaktionsproduktes, jedenfalls das an der phenolischen Hydroxylgruppe azylierte Diazylanhalonidin war ungelöst geblieben und wurde abgesaugt. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in das alkalische Filtrat wurde das bei 205 bis 206° schmelzende *N-m*-Nitrobenzoylanhalonidin abgeschieden. Eine weitere Menge dieser Verbindung wurde durch einstündiges Einwirken von alkoholischer Natronlauge auf den in der wässerigen Lauge ungelöst gebliebenen Körper, Verdünnen mit Wasser, Abdunsten des Alkohols im Vakuum und Einleiten von Kohlendioxyd erhalten. Die Gesamtausbeute war 0.29 g. Durch Umlösen aus verdünntem Äthylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 207 bis 208°. Daß die erwartete Verbindung vorlag, ergab sich aus ihrer Löslichkeit in Lauge und aus der Methoxylbestimmung.

0.0925 g gaben nach Zeisel 0.1182 g AgJ.

Gef. OCH₃ 16.88%;

ber. für C₁₇H₁₄O₄(OCH₃)₂N₂ 16.67% OCH₃.

Nun wurde die Methylierung der in diesem Körper enthaltenen Hydroxylgruppe vorgenommen.

Diazomethan in ätherischer Lösung wirkte nur langsam ein. Auch die Methylierung mittels Dimethylsulfat und Ätznatron in wässriger Lösung gab nur mäßige Ausbeuten. Am besten erwies sich noch die Umsetzung mittels Dimethylsulfat in methyllalkoholischer Lösung.

0.1 g des *N-m*-Nitrobenzoylanhalonidins wurden mit 3 cm³ Methylalkohol übergossen und im Laufe einer Stunde fünfmal je 1.12 cm³ methylalkoholische Natriummethylatlösung (1.03 g Na in 25 cm³) und 0.2 cm³ Dimethylsulfat hinzugegeben und dann 3 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde mit verdünnter wässriger Natronlauge versetzt und die Hauptmenge des Methylalkohols durch gelindes Erwärmen im Vakuum entfernt. Das nun ausgeschiedene unlösliche Reaktionsprodukt, welches einige Zeit kolloidal gelöst und nach dem Ausfallen zum Teil amorph blieb, hatte einen unscharfen Schmelzpunkt. Die Substanz krystallisierte aber sofort beim Verreiben mit wenig Äther und schmolz dann scharf bei 121 bis 122°. Die Ausbeute war 0.054 g.

Derselbe Körper wurde auch durch Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf das synthetisch erhaltene 1-Methyl, 6, 7, 8-Trimethoxy, -Tetrahydroisochinolin in alkalischer Lösung als eine Substanz erhalten, welche in wässrig-alkoholischer Lösung leicht kolloidal wird und später zum Teil amorph ausfällt. Aus Äther bekommt man leicht den bei 121 bis 122° schmelzenden Körper, der nach dem Vermischen mit dem aus Anhalonidin erhaltenen Produkt ebenfalls bei 121 bis 122° schmolz.

Die Methoxylbestimmung stimmt auf den erwarteten Körper.

0.0461 g gaben nach Zeisel 0.0829 g AgJ.

Gef. OCH₃ 23.75%;

ber. für C₁₇H₁₃O₃(OCH₃)₃N₂ 24.09% OCH₃.

Unter der Annahme, daß im Anhalonidin und Pellotin die phenolische Hydroxylgruppe an derselben Stelle sitzt, unterscheiden sich demnach diese beiden Alkaloide nur dadurch, daß in der ersten Base der Stickstoff als NH-, in der zweiten als N-CH₃-Gruppe enthalten ist.

Synthese des 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolins und Identität desselben mit *O*-Methylanhalamin.

Zunächst wurde, wie einleitend begründet ist, Dimethylanhalaminjodmethylat dargestellt und mit Dimethylmezcalinjodmethylat verglichen.

Zur Darstellung der ersteren Verbindung wurden 0.15 g Anhalaminchlorhydrat (Heffter) mit 0.6 g Ätznatron in 4 cm³ Wasser und 1 cm³ Dimethylsulfat eine halbe Stunde auf der Maschine geschüttelt und dann mit 2 g Jodnatrium versetzt. Die bald sich ausscheidenden Krystalle wurden nach mehreren Stunden von der Lauge getrennt und mit wenig Azeton nachgewaschen. Sie schmolzen bei 200 bis 202° unter Dunkelfärbung. Nach dem Umlösen aus wenig Wasser unter Zusatz von Jodnatrium und Versetzen mit etwas Natronlauge, welche beigemengtes Anhalamin-

jodmethylat jedenfalls in Lösung hielt, bekam ich Krystalle, welche scharf bei 211·5 bis 212·5° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmolzen. Es liegt Dimethylanhalaminjodmethylat vor.

0·0958 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·0591 g AgJ.

Gef. J 33·35%;

ber. für $C_{14}H_{22}O_3NJ$ 33·48% J.

Diese Verbindung ist demnach nicht identisch mit dem bei 225° schmelzenden Dimethylmezcalinjodmethylat, um so mehr als das Gemisch beider Verbindungen bei 195 bis 199° schmolz. Daher konnte Anhalamin nicht *N*-Methyl, Dimethyl-Normezcalin vorstellen. Es wurde deshalb die Synthese von 6, 7, 8-Trimethoxy-tetrahydroisochinolin in Angriff genommen, was leicht aus Mezcalin und Formaldehyd entsprechend dem von Decker und Becker¹ an anderen Beispielen studierten Verfahren gelang.

5·2 g reines Mezcalin wurden mit 5 cm³ Wasser und 2·6 cm³ 40prozentigem Formaldehyd unter Umschütteln vermischt, wobei die warm gewordene Flüssigkeit sich trübte und Öltropfen abschied. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die wässrige Lösung vom Öl möglichst abgegossen und einige Male mit Wasser nachgewaschen. Der harzige Rückstand wurde mit 30 cm³ Salzsäure (1 l enthält 200 g HCl) vermischt, wobei unter Erwärmen sofort Lösung eintrat und bald eine weiße krystallinische Masse sich ausschied. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt und mit etwas Salzsäure nachgewaschen. Die salzsaure Lösung wurde mit etwas Wasser verdünnt und eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Die so konzentrierte Lösung schied jetzt wieder eine Krystallmasse ab. Die davon abgetrennte Mutterlauge wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Produkt wurde mit einem Gemisch von 4 cm³ konzentrierter Salzsäure und 30 cm³ Wasser auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeeengt, wobei eine neuerliche krystallinische Ausscheidung eintrat. Die vereinigten krystallinischen Fällungen wurden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, klar filtriert und mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Es schieden sich schöne Krystalle aus, welche im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet wurden. Die Ausbeute war 3·74 g. Beim langsamen Erhitzen im offenen Röhrchen bräunt sich die Substanz von 230° an und schmolz bei 242 bis 243° zu einer braunen Flüssigkeit. Wird der Schmelzpunktbestimmungsapparat auf 200° vorgeheizt und sonst langsam erhitzt, so liegt der Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen nach kurz vorangegangenen Erweichen bei 248 bis 250°.

¹ Decker und Becker, Ann. der Chemie, 395, 342 (1913).

- I. 0·1492 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3020 g CO₂ und 0·0945 g H₂O.
 II. 0·1249 g gaben nach Zeisel 0·3380 g AgJ.
 III. 0·1054 g gaben 0·0580 g AgCl.

Gef. I C 55·21, H 7·09, II 35·74⁰/₀ OCH₃, III 13·61⁰/₀ Cl;
 ber. für C₁₂H₁₇O₃N·HCl I C 55·48, H 6·99, II 35·85⁰/₀ OCH₃,
 III 13·65⁰/₀ Cl.

Auch die Gold- und Platindoppelsalze und das Pikrat zeigten die entsprechende Zusammensetzung.

Das Goldsalz bildete eine orangerote Krystallmasse, welche bei 139 bis 140° unter Aufblähen schmolz.

0·1276 g gaben beim Veraschen 0·0447 g Au.

Gef. Au 35·03⁰/₀;
 ber. für C₁₂H₁₇O₃N·HAuCl₄ 35·02⁰/₀ Au.

Das Platinsalz bildete hellgelb gefärbte Krystalle, die sich bei 201° zu bräunen begannen und bei 207 bis 208° unter Aufschäumen und Schwärzen schmolzen.

0·1034 g gaben beim Glühen 0·0236 g Pt.

Gef. Pt 22·83⁰/₀;
 ber. für (C₁₂H₁₇O₃N)₂H₂PtCl₆ 22·79⁰/₀ Pt.

Das Pikrat wurde durch Fällung der warmen wässrigen Lösung des Chlorhydrates mittels Natriumpikrat in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 184 bis 185° erhalten.

0·0828 g gaben nach Zeisel 0·1292 g AgJ.

Gef. OCH₃ 20·61⁰/₀;
 ber. für C₁₅H₁₁O₇(OCH₃)₃N₄ 20·58⁰/₀ OCH₃.

Schließlich wurde noch das quaternäre Jodid dargestellt.

0·37 g des synthetischen Chlorhydrates wurden mit 0·5 cm³ Dimethylsulfat und 0·3 g Ätznatron eine Viertelstunde geschüttelt und dann 2 g Jodnatrium hinzugegeben. Die bald sich ausscheidende krystallinische Fällung wurde nach einigen Stunden abgesaugt und einmal aus wässrigem Jodnatrium umgelöst. Das abgesaugte Produkt wurde mit Aceton, das bekanntlich Jodnatrium leicht löst, gewaschen. Die Ausbeute war 0·406 g vom Schmelzpunkte 211·5 bis 212·5°.

0·1066 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·0657 g AgJ.

Gef. J 33·32⁰/₀;
 ber. für C₁₄H₂₂O₃NJ 33·48⁰/₀ J.

Waren die in der Einleitung gemachten Voraussetzungen richtig, so mußte die letztgenannte Verbindung identisch sein mit Dimethylanhalaminjodmethylat, dessen Darstellung vorher beschrieben wurde. Da sowohl Schmelzpunkt als auch Mischschmelz-

punkt beider Verbindungen bei 211·5 bis 212·5° lagen, war Identität in hohem Grade wahrscheinlich.

Der sichere Nachweis, daß *O*-Methylanhalamin mit 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolin identisch ist, wurde durch das Studium der *N-m*-Nitrobenzoylprodukte von Anhalamin und der synthetischen Base erbracht.

0·1 g Anhalaminchlorhydrat wurde mit 0·3 g *m*-Nitrobenzoylchlorid und 0·8 g Ätznatron in 10 cm³ Wasser von 45° einige Minuten geschüttelt und dann die Lauge vom festen Reaktionsprodukt getrennt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung fiel *N-m*-Nitrobenzoylanhalamin aus. Das in Lauge ungelöst gebliebene Reaktionsprodukt, anscheinend Di-*m*-Nitrobenzoylanhalamin, wurde mit überschüssiger alkoholischer Lauge eine Stunde stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, der Alkohol im Vakuum entfernt und die zurückbleibende klare Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt, wobei gleichfalls *N-m*-Nitrobenzoylanhalamin ausfiel. Die Ausbeute des nach dem Umlösen aus verdünntem Äthylalkohol bei 175 bis 176° schmelzenden Produktes war 0·12 g. Der Körper enthielt noch das phenolische Hydroxyl des Anhalamins, da die Verbindung bei schwachem Erwärmen in verdünnter Lauge leicht löslich war.

0·0527 g gaben nach Zeisel 0·0697 g AgJ.

Gef. OCH₃ 17·47%;

ber. für C₁₆H₁₂O₄(OCH₃)₂N₂ 17·32% OCH₃.

Zur Methylierung des phenolischen Hydroxyls dieser Verbindung wurden 0·04 g mit wenig Methylalkohol übergossen und abwechselnd je 24 cm³ Natriummethylat in Methylalkohol (0·5 g Na in 25 cm³ Methylalkohol) und je 0·2 cm³ Dimethylsulfat mit 5 Minuten langen Pausen eingetragen, bis im ganzen 1·4 cm³ Dimethylsulfat verbraucht waren. Nach halbstündigem Stehen wurde etwas Lauge hinzugefügt, mit Wasser verdünnt und dann im Vakuum der Methylalkohol zum größten Teil entfernt. Die nun trüb gewordene Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Entfernung der letzten Reste unveränderter Substanz einmal mit Ätznatron behandelt und dann der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende harzige Masse wurde beim Verreiben mit wenig Äther krystallinisch und schmolz hierauf bei 147 bis 148°.

Dieselbe Verbindung bekam ich beim Behandeln vom synthetischen 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolin mit *m*-Nitrobenzoylchlorid.

0·38 g des Chlorhydrates der synthetischen Base wurden mit 20 cm³ Wasser von 45°, 2 g Ätzkali und 0·6 g *m*-Nitrobenzoylchlorid einige Minuten fest geschüttelt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde in Äthylalkohol gelöst und nach dem Versetzen mit verdünnter Kalilauge eine halbe Stunde stehen

gelassen. Beim Hinzufügen von Wasser schieden sich glänzende Krystalle aus, welche konstant bei 147 bis 148° schmolzen. Es liegt 1-Methyl, 2-*m*-Nitrobenzoyl, 6, 7, 8-Trimethoxytetrahydroisochinolin vor.

0.0934 g gaben nach Zeisel 0.1790 g AgJ.

Gef. 25.31% OCH₃;

ber. für C₁₆H₁₁O₃(OCH₃)₃N₂ 25.01% OCH₃.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung war also der gleiche wie der von *N-m*-Nitrobenzoyl-*O*-Methylanhalamin und auch das Gemisch beider Stoffe schmolz bei 147 bis 148°, so daß ihre Identität sichergestellt erscheint.

Die erste Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die zweite Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die dritte Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die vierte Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die fünfte Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die sechste Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die siebte Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die achte Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die neunte Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die zehnte Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die elfte Gruppe der Pflanzen, die in der Gegend von

Die

die
 carb
 von
 einf
 sow
 mit

wert
 mit
 sozi
 die
 Nap
 selb
 im h

Tho
 Pyrr

von

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXI. Mitteilung

Die binären Systeme von Triphenylmethan mit Aminen und Phenolen

Von

Robert Kremann, Friedrich Odelga und Othmar Zawodsky

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität in Graz

(Mit 17 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Nach Untersuchungen von R. Kremann und Otto Wlk, über die in der XXII. Mitteilung berichtet wurde, gibt das Triphenylcarbinol mit Phenol und den beiden Naphtolen, nach Versuchen von Herrn Hohl im hiesigen Institut auch mit den Mononitrophenolen einfache Eutektika, dagegen tritt es mit den zweiwertigen Phenolen sowie, wie Herr R. Müller im hiesigen Institut festgestellt hat, mit Pyrogallol zu Verbindungen im festen Zustande zusammen.

Andrerseits gibt Triphenylcarbinol mit *p*-Toluidin, also einwertigen Aminen, keine Verbindungen. Wohl gibt Triphenylcarbinol mit den beiden Naphtylaminen im Schmelzfluß weitgehend dissoziierte Verbindungen, doch ist es wahrscheinlich, daß hier nicht die Aminogruppe, sondern der durch die Aminogruppe positivierte Naphtalinring der Träger der Verbindungsfähigkeit ist. Naphtalin selbst gibt mit Triphenylcarbinol, wie aus Versuchen von H. Rösler im hiesigen Institut hervorgeht, gleichfalls nur ein einfaches Eutektikum.

Andrerseits gibt das Triphenylmethan nach Härtley und Thomas (Journ. chem. Soc. 89, 1024, 1906) mit Anilin, sowie mit Pyrrol äquimolekulare Verbindungen.

Es schien daher einmal von Interesse, die Verbindungsfähigkeit von Triphenylmethan mit anderen Aminen zu untersuchen.

Wie aus den in den Figuren 1 bis 5 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen mit O. Zawodsky, unter Einbeziehung älterer Versuche mit K. Battig im hiesigen Institut zu sehen ist, gibt Triphenylmethan mit *p*-Toluidin, α - und β -Naphtylamin, *p*- und *m*-Phenylendiamin nur einfache Eutektika.

Eine Besonderheit des Systems *m*-Phenylendiamin—Triphenylmethan ist, daß im Konzentrationsgebiet von 20 bis 91 Gewichtsprozent Triphenylmethan zwei flüssige Schichten vorliegen. Die Temperatur des in diesem Gebiete bei der jeweiligen Krystallisation von Triphenylmethan vorliegenden nonvarianten Gleichgewichtes entspricht 81°. Die Reihe der monovarianten Gleichgewichte zwischen den beiden flüssigen Phasen gibt die in Fig. 5 gestrichelt gezeichnete Kurve wieder.

Auf Grund unserer Versuche käme man also zum Ergebnis, daß Triphenylmethan, abgesehen von seinem Verhalten Pyrrol gegenüber, nur mit Anilin, nicht aber mit den übrigen oben genannten Aminen zu Verbindungen zusammenzutreten vermag. Dieses etwas ungewöhnliche Verhalten veranlaßte uns, sicherheitshalber das Zustandsdiagramm des Systems Triphenylmethan—Anilin nochmals aufzunehmen. Wie aus den in Fig. 6 dargestellten Versuchsergebnissen zu sehen ist, stehen dieselben mit Hartley's Angaben grundsätzlich in vollkommener Übereinstimmung, nur in der Temperaturlage des Maximums liegt zwischen unseren und Hartley's Versuchen ein kleiner Unterschied vor, indem Hartley für das Maximum eine Temperatur von 71.6°, wir 67.5° fanden. Das Eutektikum zwischen Triphenylmethan und der Verbindung liegt nach Hartley bei 70° und 71.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan, während wir es bei 67° und 72 Gewichtsprozent Triphenylmethan fanden.

Man kann also als sicher annehmen, daß Triphenylmethan einerseits mit Anilin eine äquimolekulare Verbindung gibt, andererseits mit *p*-Toluidin, α - und β -Naphtylamin und *m*- und *p*-Phenylendiamin nur einfache Eutektika. Wir dürfen also schließen, daß die totale Affinität zwischen Triphenylmethan und Anilin nicht erheblich sein kann, wofür übrigens auch die starke Abflachung des Maximums spricht, die mit der thermischen Dissoziation symbat geht. Die geringsten Änderungen im molekularen Charakter des Anilins genügen, um diese Neigung zur Bildung von Verbindungen aufzuheben, selbst Substitution von stark positivierenden Gruppen, wie einer zweiten NH₂-Gruppe; d. h. trotz Steigerung des polaren Unterschiedes der Komponenten durch Einführung von positivierenden Gruppen überwiegen in diesem Falle die sterisch valenzbehindernden Einflüsse, die jede Anhäufung von Substituenten begleiten, so daß die totale Affinität den Schwellenwert nicht überschreitet, der zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande notwendig ist.

Aus der Zusammensetzung der Verbindungen von Triphenylcarbinol mit zweiwertigen Phenolen haben O. Wlk und R. Kremann geschlossen, daß im Triphenylcarbinol zwei gelockerte Valenzzentren

vorhanden sind. Man darf vielleicht vermuten, daß das eine derselben der OH-Gruppe zugehört, das zweite hingegen ein benzoides ist. Demgemäß schien es von Interesse, die Verbindungsfähigkeit der Phenole mit dem Stammkörper des Triphenylcarbinols, dem Triphenylmethan, zu untersuchen.

Diphenylmethan gibt, wie aus den in der vorigen Mitteilung abgehandelten Versuchen mit J. Fritsch hervorgeht, mit Phenolen einfache Eutektika. Triphenylmethan verhält sich, wie aus den in den Figuren 7 bis 16 dargestellten Zustandsdiagrammen ersichtlich, ganz ähnlich, indem es mit keinem der untersuchten Phenole, Phenol selbst, den beiden Naphtolen, den drei Dioxybenzolen, Pyrogallol und den drei isomeren Nitrophenolen, sowie auch mit Pikrinsäure, wie aus Versuchen von Battig im hiesigen Institut hervorgeht, zu Verbindungen zusammentritt.

Es fällt auf, daß in einzelnen Systemen von Triphenylmethan ziemlich ausgedehnte Mischungslücken im flüssigen Zustande vorliegen, und zwar in den Systemen

Triphenylmethan—Resorcin,	
» —Hydrochinon,	
» —Pyrogallol und	
» —Pikrinsäure.	

Es ähnelt also das Triphenylmethan in seinem Verhalten auch in dieser Hinsicht dem Diphenylmethan, das im System mit Hydrochinon und Pyrogallol gleichfalls Mischungslücken im flüssigen Zustande liefert. Andererseits scheinen in einzelnen Fällen Triphenylmethan und Phenole in größeren oder geringeren Konzentrationsgebieten feste Lösungen zu bilden. In bezug auf die Verbindungsfähigkeit des Triphenylmethans Phenolen gegenüber darf man sagen, daß die benzoiden Restvalenzen weder im Diphenylmethan noch im Triphenylmethan stark genug sind, um den Schwellenwert der Affinität Phenolen, selbst den elektropositivsten gegenüber, zu erreichen, der zur Bildung von Verbindungen in solchen Konzentrationen nötig ist, daß es zu deren Abscheidung im festen Zustande kommt. Dieser Schwellenwert wird erst durch Einführung der OH-Gruppe, im Triphenylcarbinol, erreicht, beziehungsweise überschritten. Hier ist einmal die OH-Gruppe Sitz des einen Valenzentrums, zum zweiten scheint dieses die benzoiden Restvalenzen so zu verstärken, daß sich diese wie ein zweites Valenzzentrum betätigen können.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von Triphenylmethan mit Aminen.

In allen untersuchten Systemen liegen, wie aus den in den Tabellen I bis V wiedergegebenen und in den Figuren 1 bis 5 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich, nur einfache Eutektika vor. Ihre Lage ist die folgende:

Im System Triphenylmethan—*p*-Toluidin bei 33° C. und 36 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

im System Triphenylmethan— α -Naphtylamin bei 37° C. und 33 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

im System Triphenylmethan— β -Naphtylamin bei 72° C. und 75 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

im System Triphenylmethan—*p*-Phenylendiamin bei 87·5° C. und 97 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Auch im System Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin, das eine Mischungslücke im flüssigen Zustande aufweist, liegt keine Verbindung beider Komponenten, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 60° C. und 3 Gewichtsprozent Triphenylmethan vor.

Tabelle I.

System *p*-Toluidin—Triphenylmethan.

Versuche von K. Battig.

a) Menge: *p*-Toluidin 2·007 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trimethylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·0	2·007	0·0	44·0°
0·116	2·123	4·4	42·8
0·231	2·238	10·8	40·6
0·406	2·413	16·8	38·5 ¹
0·493	2·500	19·8	37·9
0·727	2·734	26·5	36·1 ²
0·842	2·849	29·6	34·4
1·019	3·026	33·8	33·8 ²

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 33·0°

2 „ „ „ „ 32·5°

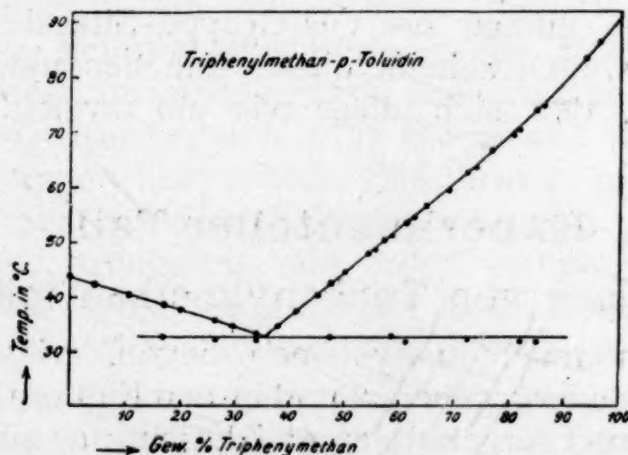


Fig. 1.

Zu Tabelle I.

b) Menge: Triphenylmethan 2·462 g.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·462	100·0	89·2°
0·091	2·553	96·5	86·4
0·154	2·616	93·9	83·6
0·289	2·751	89·5	77·8
0·389	2·851	86·3	74·8
0·578	3·040	80·9	69·5
0·853	3·315	74·1	63·4
1·100	3·562	69·1	59·5
1·464	3·926	62·6	54·4
1·738	4·200	58·6	51·4
1·974	4·436	55·4	48·9
2·479	4·941	49·8	44·5 ¹
3·020	5·482	44·9	40·3 ²
3·534	5·996	41·0	37·0
4·046	6·508	37·8	34·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 33·0°
² „ „ „ „ 32·0

Versuche von O. Zawodsky.

c) Menge: Triphenylmethan 2·550 g.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·450	3·000	85·0	74·0° ¹
0·561	3·111	82·0	70·5 ¹
0·772	3·322	76·8	66·5
0·976	3·526	72·2	62·5 ¹
1·380	3·930	64·9	56·5
1·612	4·162	61·3	53·5 ¹
1·892	4·442	57·4	50·5
2·136	4·686	54·4	48·0
2·827	5·377	47·4	42·5 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32·0°
² „ „ „ „ 32·9

Tabelle II.

System α -Naphthylamin—Triphenylmethan.

Versuche von O. Zawodsky.

a) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·170	3·170	94·6	85·8
0·408	3·408	88·0	81·1
0·636	3·636	82·5	77·2
0·982	3·982	75·4	71·5
1·419	4·419	67·9	66·0
1·817	4·817	62·2	62·5
2·356	5·356	56·0	57·3 ¹
3·006	6·006	49·9	52·8
3·786	6·786	44·2	47·5 ¹
4·370	7·370	40·7	46·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·0°b) Menge: α -Naphthylamin 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	48·5°
0·106	3·106	4·0	47·5
0·350	3·350	10·4	45·0
0·651	3·651	17·8	42·8 ¹
0·940	3·940	23·9	40·5
1·262	4·262	29·6	38·5 ²
1·466	4·466	32·9	36·5 ³
1·916	4·916	39·0	43·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·0°² „ „ „ „ „ „ „ 36·0°³ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle III.
System Triphenylmethan — β -Naphthylamin.

Versuche von O. Zawodsky.

a) Menge: Triphenylmethan 2·700 g.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·300	3·000	90·0	82·0°
0·343	3·043	88·8	81·0 ¹
0·396	3·096	87·1	79·5
0·436	3·136	86·0	78·5
0·527	3·227	83·6	77·0
0·590	3·290	82·1	76·5
0·682	3·382	79·9	75·5
0·746	3·446	78·3	74·5
0·820	3·520	76·7	73·0 ¹
0·948	3·648	74·0	73·0 ¹
1·034	3·734	72·4	74·0 ¹
1·244	3·944	68·5	76·5 ¹
1·505	4·205	64·1	81·0
1·760	4·460	60·5	82·5 ¹
1·985	4·685	57·6	85·0 ¹
2·364	5·064	53·4	87·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72·0°

Versuche von K. Battig.

b) Menge: Triphenylmethan 2·389 g.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·389	100·0	91·0°
0·083	2·472	96·6	86·5
0·206	2·595	91·8	84·2 ¹
0·272	2·661	89·4	82·1
0·533	2·922	81·7	76·5
0·685	3·074	77·7	— ¹
0·926	3·315	72·1	75·0 ¹
1·061	3·450	69·2	77·5 ¹
1·281	3·670	65·0	81·2 ¹
1·588	3·977	60·7	83·8
1·956	4·345	54·9	88·0
2·202	4·591	52·0	89·1
2·786	5·175	46·2	92·0
3·377	5·766	41·3	94·1
3·934	6·323	37·7	95·9
4·664	7·053	33·8	97·3

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 71·8° bis 72°.

Zu Tabelle III.

c) Menge: β -Naphtylamin 2.19 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	2.190	0.0	108.5
0.109	2.299	4.4	107.2
0.177	2.367	7.6	106.4
0.298	2.488	12.1	104.9
0.474	2.664	17.7	102.4
0.584	2.774	21.0	102.1
0.715	2.905	24.5	100.5
0.822	3.012	27.3	99.6
1.095	3.285	33.3	97.0

Tabelle IV.

System *p*-Phenylendiamin—Triphenylmethan.

Versuche von K. Battig.

a) Menge: Triphenylmethan 1.726 g.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	1.726	100.0	91.0°
0.041	1.767	97.5	87.6
0.127	1.853	93.3	100.0 ¹
0.231	1.957	88.0	113.0 ⁴
0.336	2.062	83.7	120.0 ¹
0.557	2.283	75.7	126.5 ¹
0.747	2.473	69.9	129.0
1.020	2.746	62.7	130.0
1.275	3.001	57.5	131.0
1.627	3.353	51.5	131.5
1.909	3.635	47.4	131.6
2.183	3.909	44.2	131.7
2.572	4.298	40.1	131.5
2.985	4.711	36.6	131.9
3.702	5.428	31.8	132.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87.5° bis 87.6°

Zu Tabelle IV.

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·126 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·126	0·0	138·8°
0·083	2·209	3·4	137·4
0·159	2·285	6·8	136·0
0·221	2·347	9·6	135·4
0·276	2·402	11·5	135·0
0·367	2·493	14·9	134·6
0·475	2·601	18·3	134·0
0·580	2·706	21·3	133·5
0·672	2·789	24·1	133·0
0·782	2·908	26·7	132·6
1·057	3·183	33·2	132·1

Versuche von O. Zawodsky.

c) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·027	3·027	99·0	89·8
0·060	3·060	98·0	88·5 ¹
0·137	3·137	95·6	91·0 ¹
0·226	3·226	92·9	103·0 ¹
0·306	3·306	90·6	108·5
0·512	3·512	85·5	117·2 ¹
0·790	3·790	79·2	123·2
1·196	4·196	71·4	128·0 ¹
1·640	4·640	64·7	129·9 ¹
2·037	5·037	59·5	130·8
2·547	5·547	54·1	131·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 88·0° und 87·5°

Tabelle V.
System Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·000 g

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	62·0°
0·099	2·099	4·7	62·2
0·202	2·202	9·2	70·5
0·355	2·355	15·0	77·0
0·524	2·524	20·8	81·0
0·707	2·707	26·1	81·3 ¹
0·866	2·866	30·2	80·7 ³
1·038	3·038	34·2	80·8
1·364	3·364	40·5	81·0 ²
1·592	3·592	44·3	81·0
1·954	3·954	49·4	81·5 ⁴
2·343	4·343	53·9	81·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 60·0°
² „ „ „ „ „ 59·0°
³ Temp. des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten 90°
⁴ „ „ „ „ „ „ „ 97°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·059	3·059	98·1	88·5
0·239	3·239	92·6	83·0
0·685	3·685	81·3	81·5
1·199	4·199	71·4	81·0 ¹
1·433	4·433	67·7	81·0 ²
1·727	4·727	63·4	81·0
2·228	5·228	57·4	81·0

¹ Temp. des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten 93°
² „ „ „ „ „ „ „ 94°

bei 8
Triph

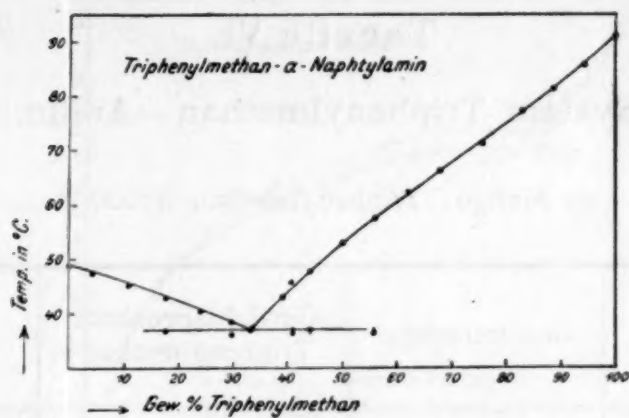


Fig. 2.

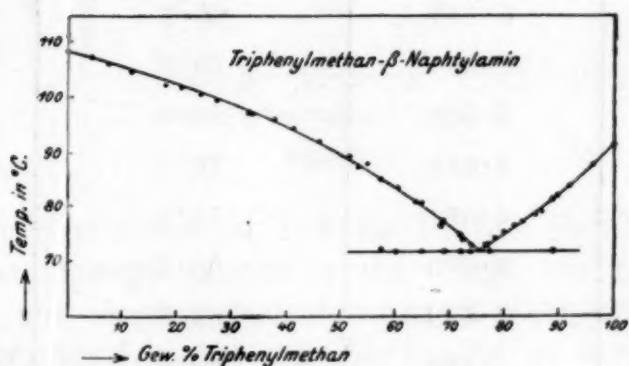


Fig. 3.

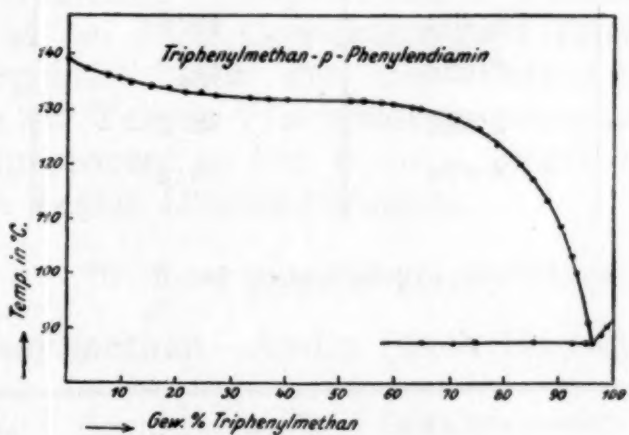


Fig. 4.

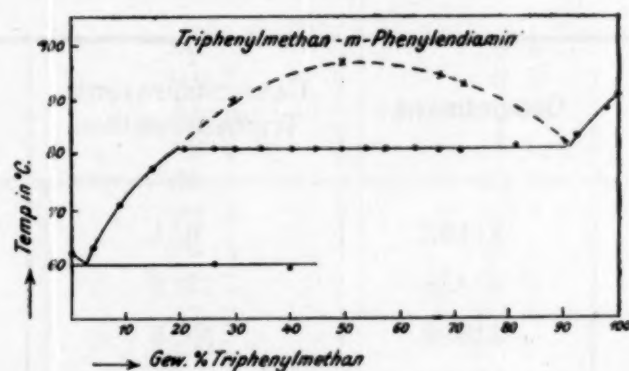


Fig. 5.

Im nonvarianten Gleichgewicht mit festem Triphenylmethan bei 81 reicht die Mischungslücke von 20 bis 91° Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Tabelle VI.

System Triphenylmethan—Anilin.

a) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Anilin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·153	3·153	95·2	84·2
0·359	3·359	89·3	77·2
0·565	3·565	84·0	70·5 ¹
0·824	3·824	78·5	67·2
1·081	4·081	73·5	67·5
1·390	4·390	68·3	67·2
1·699	4·699	63·8	67·0
1·958	4·958	60·5	66·5
2·783	5·783	51·9	65·0
3·402	6·402	46·9	62·5
4·020	7·020	42·7	60·7
4·845	7·845	38·2	58·5
5·876	8·876	33·8	56·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 67·0°

b) Menge: Anilin 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·195	3·195	6·1	29·0°
0·458	3·458	13·2	35·0
0·680	3·680	18·5	48·0
0·904	3·904	23·2	51·0
1·222	4·222	28·9	55·0
1·592	4·592	34·6	57·5
1·957	4·957	39·5	59·0

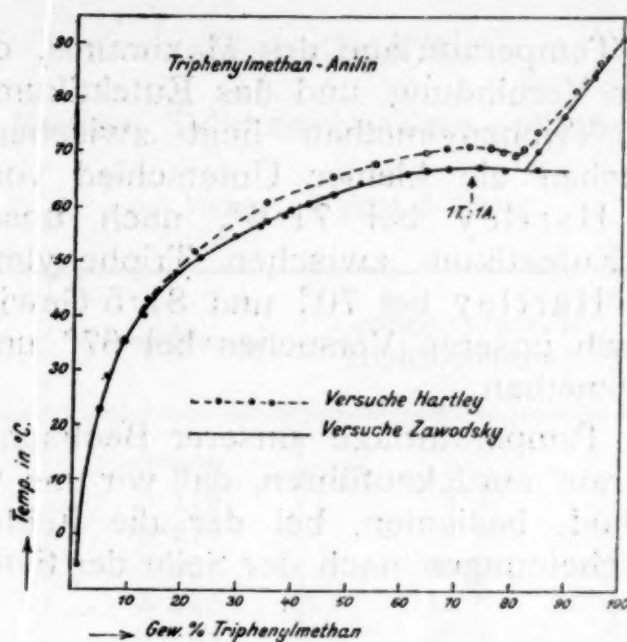


Fig. 6.

Wie man aus unseren in Tabelle VI und in Fig. 6 mit \circ wiedergegebenen Versuchsergebnissen sieht, liegt im System Triphenylmethan—Anilin ein einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast der Schmelzlinie vor, denn derselbe läuft durch ein stark abgeflachtes Maximum bei einer der äquimolekularen Verbindung entsprechenden Zusammensetzung der Schmelze, das ist bei 72.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Dieses Ergebnis steht mit den Versuchsergebnissen von Hartley, die in der Tabelle VIa wiedergegeben und nach Umrechnung in Gewichtsprozent in Fig. 6 mit \circ eingezeichnet erscheinen, grundsätzlich in bester Übereinstimmung.

Tabelle VIa.

System Triphenylmethan — Anilin (nach Hartley und Thomas).

Molekularprocente Triphenylmethan	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur
90.2	96.0	4.0	87.3°
80.9	91.7	8.3	82.1
68.2	84.9	15.1	74.3
63.5	82.0	18.0	71.6
61	80.4	19.6	70.0
57.9	78.3	21.7	70.6
55.1	76.3	23.7	71.2
49.1	71.7	28.3	71.6
44.6	67.9	32.1	71.3
40.9	64.5	35.5	70.1
31.6	54.8	45.2	68.7
25.4	47.2	52.8	66.0
17.8	34.6	65.4	61.4
9.7	22.0	78.0	52.1
5.6	13.6	87.4	43.0
3.8	9.4	90.6	35.3
1.85	4.7	95.3	23.0

Nur in der Temperaturlage des Maximums, dem homogenen Schmelzpunkt der Verbindung und des Eutektikums zwischen der Verbindung und Triphenylmethan liegt zwischen unseren und Hartley's Versuchen ein kleiner Unterschied vor. Es liegt das Maximum nach Hartley bei 71.6° , nach unseren Versuchen bei 67.5° , das Eutektikum zwischen Triphenylmethan und der Verbindung nach Hartley bei 70° und 81.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan, nach unseren Versuchen bei 67° und 82 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Die tiefere Temperaturlage unserer Beobachtungen ist zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, daß wir uns vornehmlich der thermischen Methode bedienten, bei der die Fehlergrenze infolge Unterkühlungserscheinungen nach der Seite der tieferen Temperatur verschoben ist.

II. Die Systeme von Triphenylmethan mit Phenolen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen binären Systemen sind in den folgenden Tabellen VII bis XVII wiedergegeben und in den Figuren 7 bis 17 graphisch dargestellt.

Die Lage der Eutektika in den einzelnen Systemen ist die folgende: Im System

Triphenylmethan—Phenol bei 31° C. und 26 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan— β -Naphtol bei 77° C. und 80 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan— α -Naphtol bei 74° C. und 70 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Brenzkatechin bei 80° C. und 82 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Resorcin bei 87° C. und 94 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Hydrochinon bei 91° C. und zirka 100 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Pyrogallol bei 89° C. und 97.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*o*-Nitrophenol bei 36° C. und 30 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*m*-Nitrophenol bei 80° C. und 76 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*p*-Nitrophenol bei 86° C. und 92.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Tabelle VII.
System Triphenylmethan—Phenol.

a) Menge: Phenol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	41·0°
0·119	3·119	3·8	39·8
0·213	3·213	6·6	38·5
0·357	3·357	10·6	38·0
0·523	3·523	14·8	36·7
0·733	3·733	19·6	34·5
0·859	3·859	22·2	33·0
0·996	3·996	24·9	32·5
1·194	4·194	28·4	35·0
1·409	4·409	32·0	41·0
1·609	4·609	34·9	43·4
1·774	4·774	37·1	45·8
2·023	5·023	40·2	48·3
2·372	5·372	44·1	51·3
2·833	5·833	48·5	53·8
3·406	6·406	53·2	56·5
4·019	7·019	57·2	59·7
4·714	7·714	61·1	61·7

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation erfolgt bei diesen Mischungen bei rund 31°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·133	3·133	95·8	86·2
0·241	3·241	92·6	83·0
0·418	3·418	87·7	78·0
0·586	3·586	83·6	74·8
0·681	3·681	81·4	73·2
0·850	3·850	77·9	71·0
1·015	4·015	74·8	69·0
1·182	4·182	71·7	67·0
1·425	4·425	67·9	65·0
1·682	4·682	64·1	63·2
2·063	5·063	59·3	60·0

Nur in der Temperaturlage des Maximums, dem homogenen Schmelzpunkt der Verbindung und des Eutektikums zwischen der Verbindung und Triphenylmethan liegt zwischen unseren und Hartley's Versuchen ein kleiner Unterschied vor. Es liegt das Maximum nach Hartley bei 71.6° , nach unseren Versuchen bei 67.5° , das Eutektikum zwischen Triphenylmethan und der Verbindung nach Hartley bei 70° und 81.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan, nach unseren Versuchen bei 67° und 82 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Die tiefere Temperaturlage unserer Beobachtungen ist zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, daß wir uns vornehmlich der thermischen Methode bedienten, bei der die Fehlergrenze infolge Unterkühlungserscheinungen nach der Seite der tieferen Temperatur verschoben ist.

II. Die Systeme von Triphenylmethan mit Phenolen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen binären Systemen sind in den folgenden Tabellen VII bis XVII wiedergegeben und in den Figuren 7 bis 17 graphisch dargestellt.

Die Lage der Eutektika in den einzelnen Systemen ist die folgende: Im System

Triphenylmethan—Phenol bei 31° C. und 26 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan— β -Naphtol bei 77° C. und 80 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan— α -Naphtol bei 74° C. und 70 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Brenzkatechin bei 80° C. und 82 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Resorcin bei 87° C. und 94 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Hydrochinon bei 91° C. und zirka 100 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Pyrogallol bei 89° C. und 97.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*o*-Nitrophenol bei 36° C. und 30 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*m*-Nitrophenol bei 80° C. und 76 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*p*-Nitrophenol bei 86° C. und 92.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Tabelle VII.
System Triphenylmethan—Phenol.

a) Menge: Phenol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	41·0°
0·119	3·119	3·8	39·8
0·213	3·213	6·6	38·5
0·357	3·357	10·6	38·0
0·523	3·523	14·8	36·7
0·733	3·733	19·6	34·5
0·859	3·859	22·2	33·0
0·996	3·996	24·9	32·5
1·194	4·194	28·4	35·0
1·409	4·409	32·0	41·0
1·609	4·609	34·9	43·4
1·774	4·774	37·1	45·8
2·023	5·023	40·2	48·3
2·372	5·372	44·1	51·3
2·833	5·833	48·5	53·8
3·406	6·406	53·2	56·5
4·019	7·019	57·2	59·7
4·714	7·714	61·1	61·7

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation erfolgt bei diesen Mischungen bei rund 31°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·133	3·133	95·8	86·2
0·241	3·241	92·6	83·0
0·418	3·418	87·7	78·0
0·586	3·586	83·6	74·8
0·681	3·681	81·4	73·2
0·850	3·850	77·9	71·0
1·015	4·015	74·8	69·0
1·182	4·182	71·7	67·0
1·425	4·425	67·9	65·0
1·682	4·682	64·1	63·2
2·063	5·063	59·3	60·0

Tabelle VIII.
System Triphenylmethan— β -Naphthol.

a) Menge: β -Naphthol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·093	3·093	3·0	119·0
0·219	3·219	6·8	116·5
0·434	3·434	12·8	113·5
0·564	3·564	15·3	112·0
0·760	3·760	20·2	109·8
0·939	3·939	23·8	108·5
1·146	4·146	27·7	107·0
1·360	4·360	31·2	105·8
1·586	4·586	34·6	104·2
1·859	4·859	38·3	102·8

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·067	3·067	97·8	88·6
0·150	3·150	95·2	86·6
0·251	3·251	92·3	85·0
0·386	3·386	88·5	82·5
0·523	3·523	85·2	81·0
0·647	3·647	82·2	79·0
0·784	3·784	79·4	77·0 ¹
0·962	3·962	75·7	80·0 ²
1·173	4·173	72·0	84·0
1·635	4·635	64·7	88·0
2·335	5·335	56·2	94·0
2·644	5·644	53·2	96·0 ³
3·010	6·010	49·9	97·8
3·461	6·461	46·4	99·0 ⁴
3·931	6·931	43·3	100·8
4·605	7·605	39·4	102·5

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.
 2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 77·0°
 3 Vollständige Erstarrung bei 90·0°
 4 „ „ „ 93·5°

a) Menge: α -Naphtol 2.000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	93·0°
0·106	2·106	5·0	91·2
0·274	2·274	12·0	89·4
0·384	2·384	16·1	87·9
0·691	2·691	25·7	84·6
0·992	2·992	33·1	81·0
1·295	3·295	39·4	78·2
1·755	3·755	46·8	75·6
1·958	3·958	49·6	71·4

b) Menge: Triphenylmethan 3.000 g.

Zusatz von α -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·118	3·118	96·1	88·2
0·195	3·195	93·8	85·2
0·323	3·323	90·4	82·5
0·439	3·439	87·2	80·0
0·563	3·563	84·3	77·2
0·666	3·666	81·7	74·8
0·784	3·784	79·4	73·0
0·906	3·906	76·7	71·0
1·094	4·094	73·3	67·5 ¹
1·429	4·429	67·7	64·8
1·685	4·685	63·9	67·0 ¹
1·910	4·910	61·1	68·8 ²
2·337	5·337	56·2	71·0 ²
2·589	5·589	53·7	72·0
2·938	5·938	50·5	73·5 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 63·0°

2 „ zwischen $61^{\circ}5'$ und $60^{\circ}6'$

Tabelle X.
System Triphenylmethan—Brenzkatechin.

a) Menge: Brenzkatechin 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation ¹
0·000	3·000	0·0	102·8°
0·124	3·124	3·9	101·8
0·289	3·289	8·8	100·5
0·434	3·434	12·5	99·5
0·598	3·598	16·6	98·5
0·758	3·758	20·2	98·0
0·915	3·915	23·4	97·5
1·175	4·175	28·0	96·8
1·397	4·397	31·8	96·1
1·713	4·713	36·3	95·5
2·071	5·071	40·8	95·3
2·319	5·319	43·6	94·7

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation erfolgt hier durchaus bei 80·0°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·042	3·042	98·7	88·8
0·114	3·114	96·4	86·5
0·270	3·270	91·7	85·0
0·431	3·431	87·5	84·0
0·592	3·592	83·6	82·5 ¹
0·794	3·794	79·1	85·7
0·963	3·963	75·7	87·8 ¹
1·227	4·227	70·9	89·1
1·423	4·423	67·9	90·1
1·665	4·665	64·5	91·2
1·910	4·910	61·1	91·9
2·097	5·097	58·8	92·5
2·666	5·666	52·9	93·5
3·141	6·141	48·8	94·0
3·596	6·596	45·4	94·8
4·038	7·038	42·6	95·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80·5°

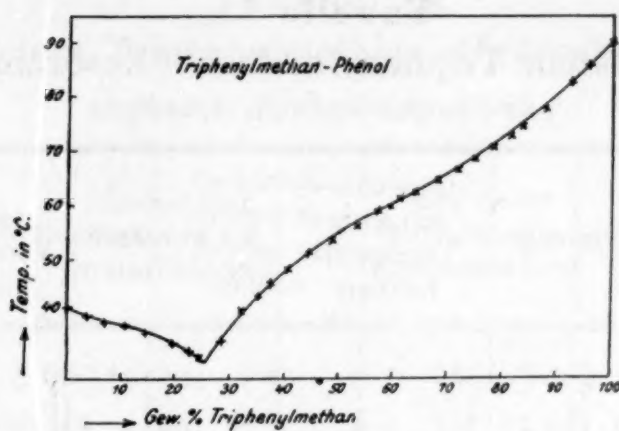


Fig. 7.

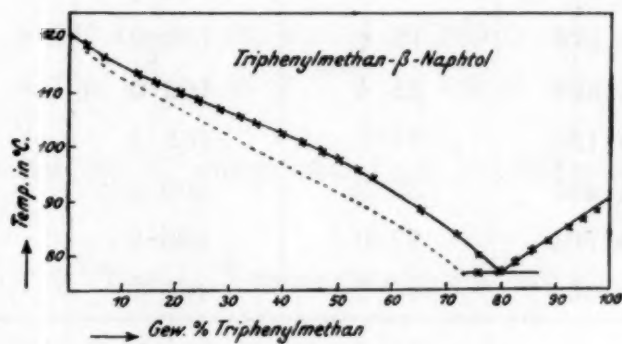


Fig. 8.

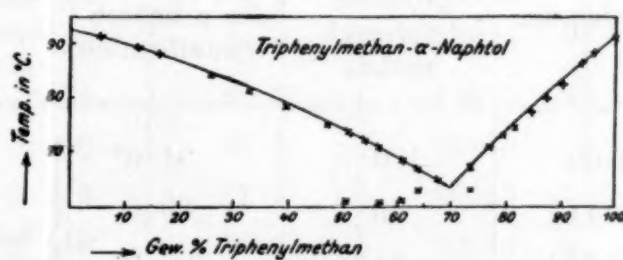


Fig. 9.

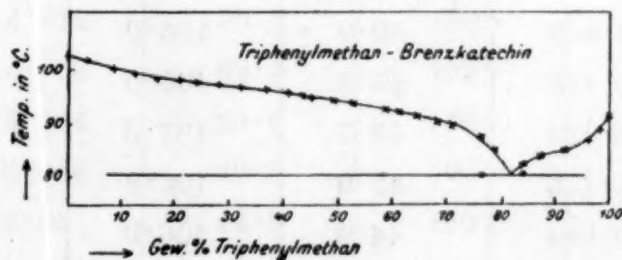


Fig. 10.

Tabelle XI.
System Triphenylmethan—Resorcin.

a) Menge: Resorcin 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·000	0·0	109·0°	homogene Schmelze
0·122	3·122	3·9	108·5	
0·249	3·249	7·7	107·5	
0·332	3·332	10·0	107·0 ¹	
0·423	3·423	12·3	106·5	
0·542	3·542	15·3	106·0	112·0°
0·678	3·678	18·4	106·0 ¹	120·0
0·869	3·869	22·4	106·0	128·0
1·155	4·155	27·9	105·5	135·0
1·495	4·495	33·3	106·0	138·0
1·761	4·761	37·0	106·0 ¹	141·0
2·034	5·034	40·3	106·0	141·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·000	100·0	91·0°	homogene Schmelze
0·115	3·115	98·1	89·0	
0·270	3·270	91·8	102·0	
0·353	3·353	89·6	106·0 ¹	
0·556	3·556	84·3	106·0	
0·732	3·732	80·4	106·0	129·0°
1·154	4·154	72·3	105·5	134·0
1·933	4·933	60·9	106·0	138·0
2·473	5·473	54·8	106·0	142·0
2·920	5·920	50·7	107·0	143·0
3·255	6·255	47·9	106·0	142·5
3·684	6·684	44·9	106·0	142·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·5°

Tabelle XII.
System Triphenylmethan—Hydrochinon.

a) Menge: Hydrochinon 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·000	0·0	168·5°	homogene Schmelze
0·142	3·142	4·5	167·0 ¹	
0·385	3·385	11·4	164·0	
0·607	3·607	16·8	161·0	
0·907	3·907	23·3	160·0	163·0°
1·159	4·159	27·9	160·0	167·5
1·432	4·432	32·3	160·0	171·0
1·706	4·706	36·3	160·0	173·0

¹ Haltpunkt bei 160·5° entsprechend der Krystallisation aus dem Zweischichtensystem.

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·000	100·0	91·0°	homogene Schmelze
0·078	3·078	97·4	128·0	
0·176	3·176	94·3	146·0	
0·290	3·290	91·2	154·0	
0·416	3·416	87·7	160·0	164·0°
0·566	3·566	84·0	160·0	
0·774	3·774	79·6	160·0	—
0·955	3·955	75·9	160·0	170·0
1·131	4·131	72·7	160·0	173·0
1·281	4·281	70·1	160·0	175·0
1·528	4·528	66·2	160·0	176·0
1·988	4·988	60·1	160·0	177·0
2·444	5·444	55·1	160·0	177·0
3·056	6·056	49·5	160·0	177·0
3·681	6·681	44·9	160·0	176·0
4·402	7·402	40·5	160·0	175·0

Tabelle XIII.
System Triphenylmethan – Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	126·0°
0·055	3·055	1·8	125·5
0·157	3·157	5·0	125·0
0·287	3·287	8·7	125·0
0·707	3·707	19·1	125·0

Homogene Schmelze

Entmischung der Schmelze

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·126	3·126	96·0	98·0 ¹
0·334	3·334	90·0	122·0
0·583	3·583	83·7	124·0
1·047	4·047	74·1	124·0
1·408	4·408	68·0	123·5
1·956	4·956	60·5	124·0
2·861	5·861	51·2	124·0
4·167	7·167	41·8	124·0

homogene Schmelze

zwei flüssige Schichten 155·0

zwei flüssige Schichten

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 89·5°

c) Menge: Pyrogallol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·113	3·113	3·6	125·5°	homogene Schmelze
0·291	3·291	8·7	124·0	} Entmischung
0·500	3·500	14·3	124·0	
0·879	3·879	22·7	124·0	
1·185	4·185	28·2	125·0	164·0°
1·672	4·672	35·8	125·0	173·0
2·190	5·190	42·2	125·0	176·0
2·814	5·814	48·4	125·0	178·5

Tabelle XIV.

System Triphenylmethan — *o*-Nitrophenol.a) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	45·0°
0·108	3·108	3·5	44·0
0·247	3·247	7·6	43·2
0·420	3·420	12·3	48·0 ¹
0·611	3·611	17·0	40·5
0·894	3·894	23·0	38·5 ¹
1·133	4·133	27·4	37·0 ¹
1·437	4·437	32·4	38·0
1·768	4·768	37·1	43·0
2·236	5·236	42·7	46·8
2·981	5·981	49·8	51·8 ¹
3·670	6·670	55·0	56·0
4·337	7·337	59·1	59·0

¹ Temperatur der sekundären eutektischen Krystallisation bei 36·0 bis 35·5°.

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·191	3·191	94·1	86·0
0·519	3·519	85·3	80·0
0·789	3·789	79·2	75·5
1·139	4·139	72·5	69·5
1·425	4·425	67·7	66·5
1·808	4·808	62·4	62·0

Tabelle XV.

System Triphenylmethan—*m*-Nitrophenol.a) Menge: *m*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	96·0°
0·098	3·098	3·1	95·0
0·269	3·269	8·2	93·0
0·472	3·472	13·6	90·8
0·708	3·708	19·1	90·0 ¹
1·008	4·008	25·2	88·3
1·328	4·328	40·7	88·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80·0° und ein thermischer Effekt bei zirka 72°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·037	3·037	98·4	89·8
0·148	3·148	95·2	88·0
0·322	3·322	90·3	86·5
0·499	3·499	85·7	84·5 ³
0·767	3·767	79·6	81·0
1·068	4·068	73·7	80·5
1·337	4·337	69·1	81·5
1·645	4·645	64·5	83·2 ¹
2·020	5·020	59·8	84·2
2·380	5·380	55·8	84·8
3·000	6·000	50·0	85·9
3·830	6·830	43·9	86·8 ^{2 3}
4·584	7·584	39·6	87·0
5·630	8·630	34·8	87·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 78°

² „ „ „ „ 80°

³ Thermischer Effekt bei 74°

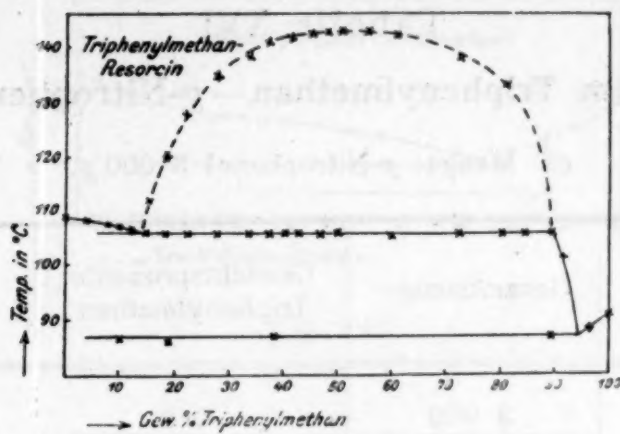


Fig. 11.

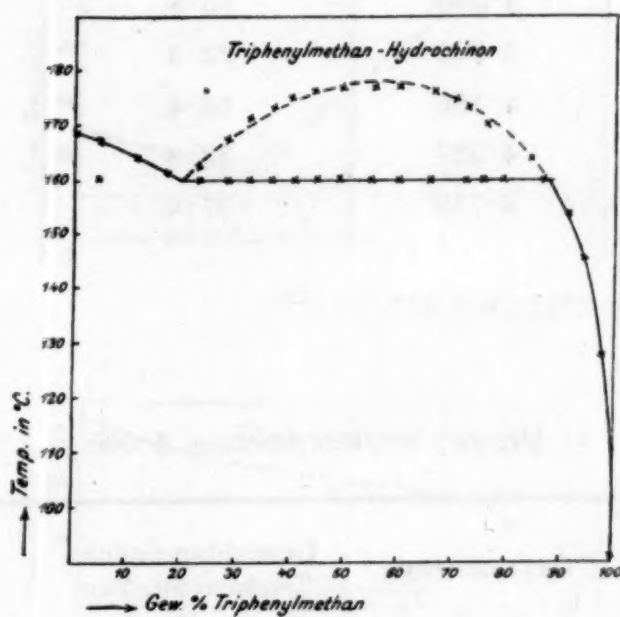


Fig. 12.

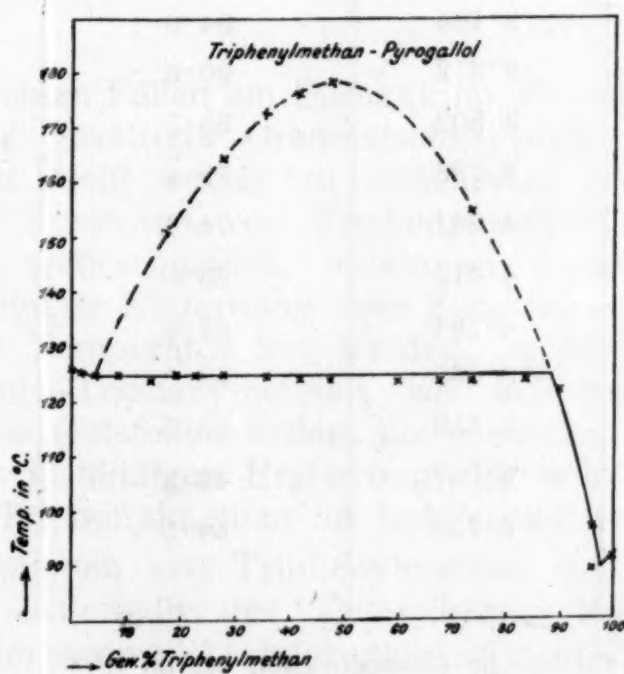


Fig. 13.

Tabelle XVI.

System Triphenylmethan — *p*-Nitrophenol..a) Menge: *p*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	112·5°
0·190	3·190	6·0	110·2
0·355	3·355	10·5	108·8
0·566	3·566	15·8	106·5 ¹
0·869	3·869	22·5	105·0
1·186	4·186	28·4	104·2
1·527	4·527	33·8	103·2
1·789	4·789	37·4	102·5

¹ Thermischer Effekt bei 83°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·164	3·164	94·9	87·5
0·312	3·312	90·6	88·0 ¹
0·502	3·502	85·7	91·0 ¹
0·783	3·783	79·4	94·0
1·041	4·041	74·2	95·5
1·413	4·413	68·0	98·0
1·781	4·781	62·8	99·1 ²
2·090	5·090	59·0	100·0 ²
2·659	5·659	53·0	100·8
3·097	6·097	49·2	101·0
3·750	6·750	44·5	101·8 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 85·8°² Thermischer Effekt bei 80·0 bis 80·5°

teiln
beid
sche
Nap
Misc
der
Syst
der
den
bis

phen
bei
klär

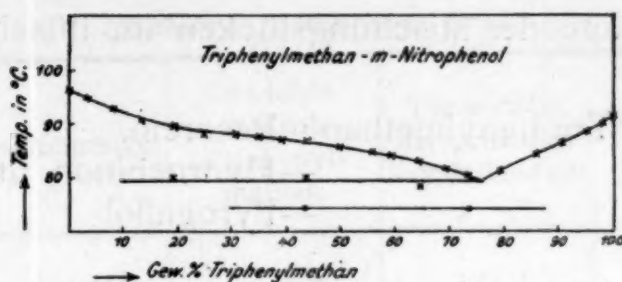


Fig. 14.

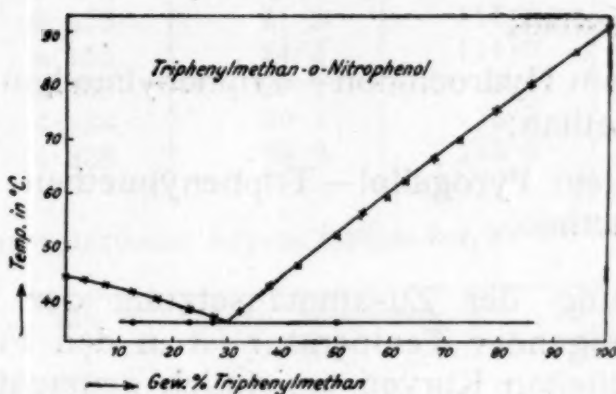


Fig. 15.

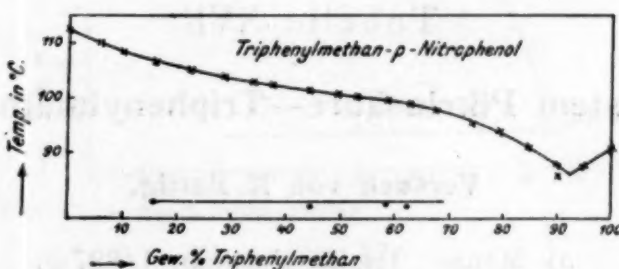


Fig. 16.

Ob in einzelnen Fällen am Eutektikum die reinen Komponenten teilnehmen oder gesättigte Grenzmischkristalle fester Lösungen beider Stoffe, ist nicht immer zu entscheiden gewesen. Letzteres scheint in den Systemen von Triphenylmethan mit den beiden Naphtolen sehr wahrscheinlich, indem in diesen Systemen die Mischungen in einiger Entfernung vom Eutektikum bereits oberhalb der eutektischen Temperatur fest werden. Im besonderen zeigt im System β -Naphtol—Triphenylmethan, wo sich einzelne Endpunkte der Krystallisation feststellen ließen, die gestrichelte Kurve ungefähr den Gang der vollständigen Erstarrung. Es würde also β -Naphtol bis über 70% Triphenylmethan im festen Zustande lösen.

In den Systemen von Triphenylmethan mit *m*- und *p*-Nitrophenol wurden unterhalb des Eutektikums thermische Effekte bei 75°, beziehungsweise 91° beobachtet, für welche wir keine Erklärung abzugeben vermögen.

Was die Lage der Mischungslücken im flüssigen Zustande in den Systemen

Triphenylmethan—Resorcin,
» —Hydrochinon und
» —Pyrogallol

anbelangt, so reichen dieselben bei der Temperatur des Gleichgewichtes mit festem Dioxyphenol, beziehungsweise Pyrogallol

bei 106° im System Resorcin—Triphenylmethan von 14 bis 90% Triphenylmethan;

bei 160° im System Hydrochinon—Triphenylmethan von 20 bis 87% Triphenylmethan;

bei 125° im System Pyrogallol—Triphenylmethan von 5 bis 88% Triphenylmethan.

Die Änderung der Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten mit steigender Temperatur ist in den Figuren 11 bis 13 durch die gestrichelten Kurven ersichtlich gemacht.

Tabelle XVII.

System Pikrinsäure—Triphenylmethan.

Versuch von K. Battig.

a) Menge: Triphenylmethan 1·897 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichts- prozente Triphenyl- methan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Ver- schwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	1·890	100·0	89·2°	—
0·343	2·240	84·6	86·5 ¹	—
0·490	2·387	79·3	106·0 ²	—
0·780	2·677	70·7	113·4	118°
1·139	3·036	62·4	113·5	132
1·404	3·301	57·5	113·8 ²	136
1·813	3·710	51·1	113·6	140
2·220	4·117	46·0	113·6	143
2·611	4·508	42·1	114·0 ²	143·5
3·191	5·088	37·2	113·8	144·5
3·945	5·842	32·4	114·0	144

¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86·5°

b) Menge: Pikrinsäure 3·132 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·132	0·0	121·5°	—
0·070	3·202	2·2	119·6	—
0·203	3·335	6·3	116·0	—
0·434	3·566	12·3	114·2	122°
0·661	3·793	11·4	113·8	131
0·841	3·973	21·2	114·0	136
1·023	4·155	24·8	114·0	140
1·227	4·359	28·2	113·9 ¹	142
1·352	4·484	30·1	113·7	143
1·706	4·838	35·3	113·9 ¹	144

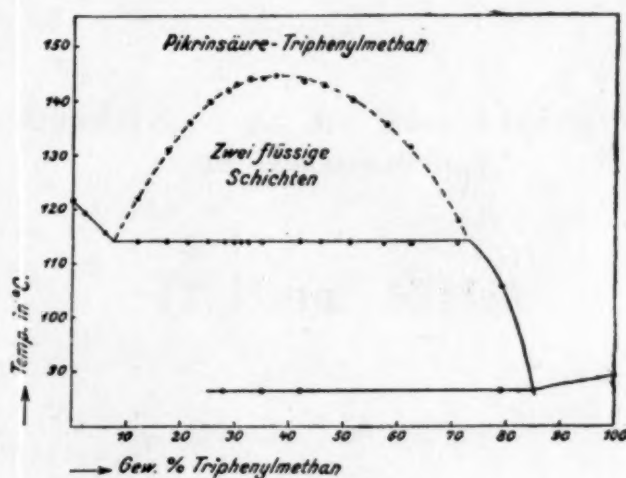
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86·5°

Fig. 17.

Die mit dem System Pikrinsäure—Triphenylmethan gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle XVII wiedergegeben und in Fig. 17 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, geben auch diese beiden Stoffe keine Verbindung. Der Habitus des Zustandsdiagrammes ist wieder durch den Umstand bedingt, daß diese beiden Stoffe eine Mischungslücke im flüssigen Zustande aufweisen.

Diese erreicht bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes der beiden flüssigen Schichten und fester Pikrinsäure bei 114° von 8 bis 73 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Mit steigender Temperatur verkleinert sich die Mischungslücke, in der durch die gestrichelte Kurve des vollständigen Gleichgewichtes zwischen ein- und zweiphasigen Systemen in Fig. 17 skizzierten Weise.

Die kritische Lösungstemperatur liegt bei zirka 144·5°.

Das Eutektikum zwischen Pikrinsäure und Triphenylmethan liegt bei 86·5° und 85 Gewichtsprozent Triphenylmethan.